UNTERSUCHUNGEN

ÜBER

DIE CHINONGRUPPE.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG

DER

PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

IN GÖTTINGEN

VON

OSWALD HESSE

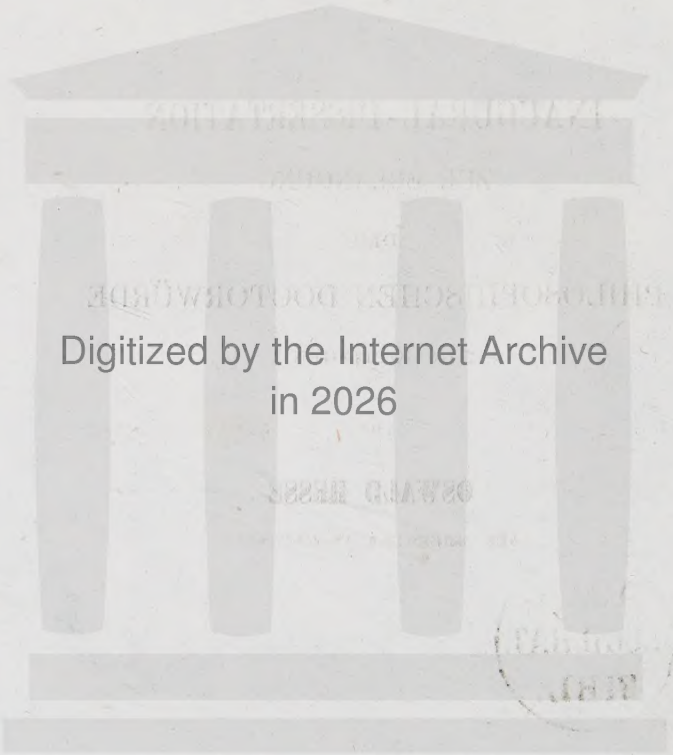
AUS OBEREULA IN SACHSEN.

ACAD.
LUGD. BAT.
BIBL.

GÖTTINGEN. 1860.

DRUCK DER DIETERICHSCHEN UNIV.-BUCHDRUCKEREI.

(W. FR. KAESTNER.)



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544709_0113

Im Jahre 1790 schied Hofmann, Apotheker in Leer, eine organische Säure aus den Chinarinden ab, die mit dem Namen Chinasäure belegt wurde. Ihre chemische Constitution blieb bislang ein Räthsel für den forschenden Chemiker, ja noch mehr, man war lange Zeit nicht darüber einig, welche empirische Formel eigentlich dieser Säure zukomme. Liebig, unermüdlich in seinen Untersuchungen, wählte die Chinasäure wiederholt zum Gegenstand chemischer Forschungen; überdiess veranlasste er einige seiner Schüler (Woskressensky, Thaulow, Kremers), die procentische Zusammensetzung der Säure sowohl, als auch einiger Salze derselben zu ermitteln. So gelangte man zu der Ansicht, dass die Chinasäure $C_{14}H_{11}O_{11}$ sei, im krystallisirten Zustande aber noch ein Atom Wasser enthalte und mithin die Formel der krystallisirten Säure $C_{14}H_{11}O_{11} + HO$ wäre. Einige Chemiker schreiben jedoch seit jener Zeit die Formel der Chinasäure $C_{14}H_{10}O_{10} + 2HO$, andere $C_{14}H_{12}O_{12}$ und noch andere $C_{28}H_{22}O_{22} + 2HO$. Auch die Formel $C_{14}H_8O_8$ findet sich an einer Stelle angegeben.

Bei der weiteren Untersuchung der Chinasäure entdeckte Woskressensky eine flüchtige Substanz, von ihm Chinoyl, von Wöhler Chinon genannt, welches Wöhler aus dem Hydrochinon darzustellen lehrte.

Dabei wurde gezeigt, dass man auch umgekehrt das Chinon in Hydrochinon überführen könne.

Fast zu gleicher Zeit wurde von Fritzsche darauf aufmerksam gemacht, dass das von Erdmann 1841 entdeckte Chloranil, dem die Formel $C_6Cl_2O_2$ gegeben worden war, die empirische Formel $C_{12}Cl_4O_4$ haben müsse und dann als ein Chinon anzusehen wäre, in dem sämmtliche Atome Wasserstoff durch Chlor substituirt seien, also der Art:

$$\text{Chinon} = C_{12}H_4O_4$$
$$\text{Chloranil} = C_{12}Cl_4O_4$$

Was Fritzsche 1844 vermuthete, bestätigte fünf Jahre später Städeler auf rein experimentellem Wege.

1844 lernte man durch Stenhouse eine Substanz kennen, die ein Chinon war, in dem sämmtliche Wasserstoffatome durch Bromatome substituirt waren. Sie wurde Bromanil genannt.

Mehr als vier Aequivalente Chlor im Chinon einzuführen scheint nach Städeler [1]) nicht möglich zu sein; denn, wenn nach jenem Forscher anhaltend eine Chlormischung auf Chinon wirkt, so bildet sich Pentachloraceton. Diese Bildung kann nur dann stattfinden, sobald eine Spaltung des Chinonmoleküls eintritt, so vielleicht, dass die Reaction durch folgende Gleichung ausgedrückt wird:

$$C_{12}Cl_4O_4 + ClHO_6 + 4O = C_6Cl_5HO_2 + 3C_2O_4$$

Chloranil Chlorsäure Pentachloraceton

Woskressensky (1839) und Wöhler (1845) entdeckten Verbindungen von Chinon mit Salzsäure, Chlor oder endlich mit Wasserstoff. Die Reactionen fanden in der Weise statt:

---

1) Annalen der Chem. und Pharm. B. CXI p. 294.

$C_{12}H_4O_4 + 6Cl = C_{12}HCl_5O_4 + 3HCl$ (Wosk.)
$C_{12}H_4O_4 + HCl = C_{12}H_5ClO_4$ (Wöhler)
$C_{12}H_4O_4 + HH = C_{12}H_6O_4$ (Wöhler)

Im letzteren Falle wurde das Hydrochinon erhalten, von welchem Wöhler ferner nachwies, dass es weder Säure noch Base sei, doch die Eigenschaft besitze, sich mit Chinon, Schwefelwasserstoff oder essigsaurem Blei zu verbinden. Clemm stellte neuerdings noch eine Verbindung von Hydrochinon mit schwefliger Säure dar.

Das Chinon, dem eine ganze Gruppe von Körpern ihren Namen verdankt, ist keineswegs allein aus der Chinasäure darstellbar und nicht, wie Stenhouse[1]) glaubte, ein specifisches Reagens auf Chinasäure, auch andere Substanzen (Kaffeegerbsäure, Arbutin) vermögen dasselbe zu liefern.

So vielseitig auch einzelne Körper, welche die Chinongruppe umfasst, untersucht sind, so war eigentlich die Kenntniss dieser Substanzen bis in die neueste Zeit weit zurück im Vergleich zu der, welche man z. B. von den Körpern der Benzoësäuregruppe hat.

Die von Wöhler 1844 gemachte Beobachtung, dass die Chinasäure unter Umständen Benzol, Benzoësäure und Salicylhydrür liefere, brachte in Gerhardt die Idee hervor, die Chinongruppe sei vielleicht mit der Benzoë- und Salicylsäuregruppe eng verwandt, deren Verwandtschaft zu ergründen erneuten Untersuchungen vorbehalten sein musste.

Diess veranlasste mich, einige Versuche über diesen Gegenstand anzustellen, welche ich, obgleich mehrere davon bereits in den Annalen der Chemie und Pharmacie mitgetheilt sind, in ihrem Zusammenhange

---

1) Ann. d. Chemie u. Pharm. LIV, 100.

einer hohen philosophischen Facultät vorzulegen die Ehre habe.

Bevor ich auf die einzelnen Versuche übergehe, erlaube ich mir, meinem hochverehrten Lehrer, dem Herrn Prof. Limpricht, in dessen Laboratorio folgende Untersuchungen ausgeführt wurden, für die mannichfachen Rathschläge etc. meinen herzlichen Dank darzubringen.

Chinasäure.

Obgleich Woskressensky gezeigt hatte, dass die Formel der Chinasäure $C_{14} H_{12} O_{12}$ sei, so war doch das Verhalten der Säure bei ihrer Schmelztemperatur geeignet, um Gerhardt zu bestimmen, die Formel in $C_{28} H_{22} O_{22} + 2HO$ abzuändern. Darnach enthielt das Silbersalz Krystallwasser und besass die Formel $C_{28} H_{20} Ag_2 O_{22} + 2HO$. Nach dieser Schreibweise musste man die Chinasäure als zweibasisch ansehen.

Die Entscheidung der Frage über die Basicität dieser Säure wurde gleichzeitig von Clemm und mir und zwar mit gleichem Resultate gelöst.

Ich stellte die Säure aus dem reinen Calciumsalze in der Weise dar, dass ich es mit der etwas mehr als äquivalenten Menge Oxalsäure zersetzte, aus der Lösung die überschüssig zugesetzte Oxalsäure mit essigsaurem Blei fällte, aus der filtirten Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff das Blei abschied und die Lösung alsdann zur Krystallisation eindampfte. Die erhaltenen Krystalle wurden in möglichst wenig kochendem Wasser gelöst und daraus die Säure bei gestörter Krystallisation als ein weisses krystallinisches Pulver erhalten.

Die Analyse lieferte mir [1]) mit der Formel $C_{14}H_{12}O_{12}$ übereinstimmende Resultate.

	Theorie.	Versuch.
C_{14}	43,75	43,8
H_{12}	6,26	6,1
O_{12}	50,00	—
	100,00	

Calciumsalz. Dasselbe fand ich stets nach der Formel $C_{14}H_{11}CaO_{12} + 10HO$ zusammengesetzt, mochte es nun aus Wasser in den gewöhnlichen Formen oder aus Säuren in concentrisch zusammengehäuften Prismen krystallisirt sein. Das bei 120° getrocknete Salz ist vollständig wasserfrei und besteht dann aus $C_{14}H_{11}CaO_{12}$.

	Zusammensetzung in 100 Theilen	Versuch
C_{14}	39,81	39,8
H_{11}	5,21	5,4
Ca	9,47	9,4
O_{12}	45,51	—

Das unverwitterte Salz verliert an der Luft sehr leicht Wasser und zwar sehr rasch 1 Atom. Es geht somit in $C_{14}H_{11}CaO_{12} + 9HO$ über. Dieses intermediäre Salz verliert nach längerer Zeit auch wieder Wasser, doch erreichte die nach sechs Monaten verloren Quantität Wasser nicht die Grösse, damit alsdann das Salz der Formel $C_{14}H_{11}CaO_{12} + 8HO$ entsprochen hätte. Dagegen verliert das unverwitterte Salz sehr rasch 7 Aequivalente Wasser im Exsiccator und besitzt darnach die Formel $C_{14}H_{11}CaO_{12} + 3HO$.

---

1) Die Details einzelner Analysen sind dann nicht angegeben, sobald sie in den Annalen der Chemie und Pharmacie schon mitgetheilt worden sind.

Das Calciumsalz bildet mit Zuckercalcium kein basisches Salz, etwa von der Formel $C_{14}H_{10}Ca_2O_{12}$. Seine wässerige Lösung dreht die Polarisationsebene des Lichtes nach links.

Silbersalz. Man erhält dasselbe, wenn man Chinasäure mit einem Ueberschusse von kohlensaurem Silber behandelt. Die Lösung darf nicht erwärmt werden, weil sich sonst Silber abscheiden würde, man muss sie daher der spontanen Verdunstung überlassen.

Das Silbersalz ist weiss und ziemlich indifferent gegen zerstreutes Licht. Es verträgt eine Temperatur von 100° ohne sich zu zersetzen und enthält kein Krystallwasser.

Formel $C_{14}H_{11}AgO_{12}$.

	Berechnung	Versuch
C_{14}	28,09	28,2
H_{11}	3,67	3,7
Ag	36,12	35,7
O_{12}	32,12	—
	100,00.	

Aethylsalz. Es lässt sich durch wechselseitige Zersetzung von Jodäthyl und chinasaurem Silber darstellen. Zu dem Zwecke wird das Silbersalz in einem Kölbchen mit Jodäthyl erwärmt, nach vollständiger Zersetzung das überschüssig zugesetzte Jodäthyl abdestillirt und aus dem Rückstande der Aether mittelst absoluten Alkohols extrahirt. Nach Verdunstung des Alkohols bleibt der Aether als ein gelblich gefärbter Syrup zurück, der noch im Exsiccator zu trocknen ist. Derselbe ist bei gewöhnlicher Temperatur zähflüssig, bei etwa 50° leicht beweglich, dünnflüssig, besitzt einen schwachen aromatischen Geruch und einen ausserordentlich bittern Geschmack.

Er löst sich leicht in Wasser und Alkohol, schwieriger in Aether und wird durch Wasser langsam zersetzt. Auf dem Platinbleche erhitzt verdampft ein grosser Theil unter Bildung eines weissen Rauches; die letzten Reste verbrennen unter hellleuchtender Flamme. Bei etwa 240 bis 250° scheint der chinasaure Aether im Kohlensäurestrome zu destilliren, indess tritt schon wenige Grade über 100° ein lebhaftes Schäumen und bedeutender Verlust auf. Der Aether besteht aus $C_{14}H_{11}(C_4H_5)O_{12}$ (berechnet C = 49,09 pC., H = 7,27 pC.; gefunden C = 48,8 pC., H = 7,5 pC.).

Basisches Kupfersalz. Es wurde einestheils durch Behandlung der Chinasäure mit Kupferoxydhydrat erhalten und mühsam aus Wasser umkrystallisirt, anderntheils nach der viel vortheilhafteren von Liebig angegebenen Methode mittelst chinasauren Baryum, schwefelsauren Kupfer und Barytwasser erhalten. Dieses prachtvoll grüne Salz hat die Formel $C_{14}H_{10}Cu_2O_{12} + 4HO$. (Berechnet C = 29,03 pC., H = 4,83 pC. und Cu = 21,91 pC.; gefunden C = 28,8 — 28,9 pC., H = 5,0 pC. und Cu = 21,7 pC. — Für Krystallwasser wurden 12,2 — 12,3 pC. gefunden, 12,46 pC. berechnet).

Basisches Eisensalz. Dasselbe wurde zufällig erhalten, als eine Lösung von chinasauren Salzen und Eisenchlorid rasch abdampfte. Es schied sich dabei das basische Salz in grosser Menge als chromoxydfarbene mikroskopische Blättchen aus. Sie waren löslich in Salzsäure, in dieser Lösung erzeugte Ferridcyankalium keinen Niederschlag, wohl aber die bekannte Färbung mit Ferricumsalzen. Ueber Schwefelsäure verloren die Krystalle eine kleine Quantität Wasser, bei 100° alsdann nichts mehr und begannen bei 170° sich zu zer-

setzen. Es gelang mir nicht, das Salz wieder darzustellen.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz gab folgende Resultate:

0,442 Gr. gaben 0,0785 Gr. Eisenoxyd
0,449 „ „ 0,0785 „ „
0,201 „ „ 0,0860 Gr. Wasser } Die Kohlensäurebestimmungen gingen verloren.
0,243 „ „ 0,1065 „ „ }
0,398 „ „ 0,1740 „ „ und 0,5545 Gr. Kohlensäure.

$C_{28} H_{21} Fe_2 O_{24}$

	verlangt		Gefunden		
C_{28}	168	38,44	38,0	—	—
H_{21}	21	4,82	4,8	4,8	4,7
Fe_2	56	12,82	12,5	12,2	—
O_{24}	192	43,92	—	—	—
	437	100,00			

Dieses Salz lässt sich als eine Verbindung eines Neutralsalzes mit einem basischen Salze von der allgemeinen Formel $C_{14} H_{11} MO_{12} + C_{14} H_{10} M_2 O_{12}$ ansehen.

Dass vorstehenden beiden Salzen eine stöchiometrische Neutralität nicht zuzuschreiben ist, wurde durch den Versuch, eine Chinanilsäure darzustellen, entschieden.

Wird Chinasäure mit einem Ueberschuss von Anilin bei etwa 180° erhitzt, so destillirt Wasser und Anilin ab. Beim Erkalten erstarrt der Rückstand mit blätterig krystallinischer Structur. Durch Behandlung mit Aether lässt sich der noch unverbundene Theil Anilin extrahiren und nach dem Auflösen der Krystalle in einem Gemische von Alkohol und Aether erhält man theils beim Erkalten der Flüssigkeit, theils bei langsamer Verdunstung derselben kleine concentrisch gruppirte weisse, seidenglänzende Nadeln, die sich leicht

in Wasser und Alkohol, schwer in Aether lösen und über Schwefelsäure getrocknet noch Wasser enthalten, dass sie bei 90° ausgeben, ohne zu schmelzen. Die Substanz schmilzt erst bei 174° und erstarrt bei gleicher Temperatur zu einer Masse von blättrigem Gefüge. Sie scheint eine Temperatur von 240° vertragen zu können, kann aber nicht unzersetzt sublimirt werden. Die Substanz ist keine Anilsäure, sondern ein Anilid, das man *Chinanilid* nennen muss. Das krystallisirte Chinanilid hat die Formel $C_{26} H_{17} NO_{10} + 2HO$ (ber. C = 54,74 pC. und H = 6,66 pC.; gef. = 54,5 pC. und H = 6,7 pC. — Krystallwasser: ber. 6,32 pC., gef. 6,4 — 6,6 pC.). Das bei 90° getrocknete Chinanilid besteht aus $C_{26} H_{17} NO_{10}$ (ber. 58,42 pC. und H = 6.33 pC.; gef. C = 58,5 pC. und H = 6,5 pC.).

Die Bildung des Chinanilides erfolgt nach folgender Gleichung:

$$C_{14} H_{12} O_{12} + C_{12} H_7 N = C_{26} H_{17} NO_{10} + 2HO.$$

Verhalten der Chinasäure in hoher Temperatur.

Wöhler beobachtete das Zerfallen der Chinasäure in hoher Temperatur in Hydrochinon, Kohlenoxyd und Wasser nach der Gleichung:

$$C_{14} H_{12} O_{12} = C_{12} H_6 O_4 + C_2 O_2 + 6HO$$

Chinasäure Hydrochinon.

Die Entwickelung des Wassers beginnt schon bei der Schmelztemperatur von 155°, wie Woskressensky fand. Die Quantität des entwickelten Wassers betrug nach letzterem 4,7 — 5,2 pC. Es gelang mir nicht diese letzteren Angaben zu bestätigen, denn, als ich die Säure im Luftbade jener Temperatur aussetzte, so kam die Säure wohl in's Schmelzen, entwickelte aber

in ziemlich kurzer Zeit 10 pC. Wasser, ohne dass ein constantes Gewicht erreicht worden wäre. Gewöhnlich setzte ich die Chinasäure einer Temperatur von 165° aus. Bei 220° zeigte sich ein Verlust von mehr als 13 pC., ohne dass sich die Säure gebräunt hatte. Die geschmolzene Säure wurde an der Luft pechartig weich und hatte sie etwa 10 pC. Wasser verloren, so erschienen beim Uebergiessen der Schmelze mit Wasser nach kurzer Zeit Krystalle. Dieselben werden auch erhalten, wenn man die Chinasäure auf 250° erhitzt, wobei allerdings Bräunung eintritt. Die Schmelze behandelt man mit kochendem Weingeist und lässt die braune Lösung erkalten, aus welcher sich eine braune zähe Masse in unbedeutender Menge abscheidet, die zu entfernen ist. Aus der klaren Lösung scheiden sich endlich bei der spontanen Verdunstung kleine salmiakähnliche Krystalle ab, die man sammelt und aus Wasser umkrystallisirt.

Sie sind leicht löslich in kaltem und heissem Wasser, weniger löslich in verdünntem Alkohol und besitzen saure Reaction, ohne jedoch Krystalle einer Säure zu sein. Ich nenne diese Substanz *Chinid*. Dasselbe hat die Zusammensetzung nach $C_{14}H_{10}O_{10}$ (ber. C = 48,28 pC., und H = 5,75 pC., gef. C = 48,3 — 48,7 pC. und H = 5,9 — 6,0 pC.). Das Chinid bildet sich aus der Chinasäure nach der Gleichung:

$$C_{14}H_{12}O_{12} = C_{14}H_{10}O_{10} + 2HO.$$

In Gegenwart von gewissen Basen nimmt es das verlorene Wasser auf und verwandelt sich in chinasaures Salz z. B.

$$C_{14}H_{10}O_{10} + CaHO_2 = C_{14}H_{11}CaO_{12}$$

Der Schmelzpunkt der Chinasäure wurde durch obige Beobachtungen nur annäherungsweise bestimmt. Nach

exacten Bestimmungen liegt der wahre Schmelzpunkt der Chinasäure bei 161,6°C. Die Unregelmässigkeiten, welche Clemm bei der schmelzenden Chinasäure wahrgenommen haben will, habe ich in keinem Falle beobachten können, so dass ich glauben möchte, Clemm's Säure habe eine kleine, vielleicht nicht wahrnehmbare Menge Schwefelsäure enthalten.

In engster Verknüpfung mit den Veränderungen, welche die Chinasäure durch die Temperatur erleidet, stehen die durch die Säure hervorgerufenen optischen Erscheinungen. Löst man die Chinasäure in kaltem Wasser, so ist die linksdrehende Wirkung, welche sie auf die Polarisationsebene des Lichtes ausübt, stärker als wenn man eine heiss bereitete Lösung oder sogar eine Lösung von geschmolzener Säure anwendet. Damit scheint im Zusammenhange zu stehen, dass Chinasäurelösung über freiem Feuer oder im Wasserbade abgedampft nicht sogleich krystallisirte Säure liefert.

Einwirkung von Bleisuperoxyd auf die Chinasäure.

Wird in eine wässerige Chinasäurelösung feingeriebenes Bleisuperoxyd eingetragen, so beginnt fast augenblicklich Entwickelung von Kohlensäure. Man findet, wenn man namentlich einen Ueberschuss von Bleisuperoxyd, etwa $3PbO_2$ auf $C_{14}H_{12}O_{12}$ angewendet hat, beträchtliche Quantitäten Blei gelöst und hat die Einwirkung längere Zeit stattgefunden, auch Bleicarbonat bei dem noch unveränderten Oxydationsmittel. Die Flüssigkeit nimmt bei dieser Oxydation eine gelbe Farbe an, enthält indess keine nachweisbare Menge Chinon. Beim Kochen verläuft die Reaction langsam weiter, aber es entwickelt sich dabei kein Geruch nach Chinon.

Dampft man die Flüssigkeit im Wasserbade bis zur Syrupsdicke ein, behandelt den Rückstand so oft mit Aether, als dieser noch wesentliche Mengen eines krystallisirbaren Körpers aufnimmt und unterwirft die vereinigten Flüssigkeiten im Wasserbade der Destillation, so bekommt man einen Rückstand, der nach öfteren Umkrystallisiren aus Wasser in farblosen rhombischen Krystallen von der Combination $\infty\bar{P}\infty$, $\infty\breve{P}\infty$. P und oP anschiesst. Häufig fehlt oP.

Die Krystalle lösen sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether, vermögen theilweise zu sublimiren und schmelzen bei 177,5° zu einer farblosen Flüssigkeit, die bei 163° krystallinisch erstarrt.

In Dampfform durch ein enges schwachglühendes Glasrohr geleitet setzen sie sich hauptsächlich in Chinondämpfe um, denen Wasserstoff beigemengt ist, der häufig zu kleinen Detonationen Veranlassung giebt. Die wässrige Lösung ist ohne Reaction auf Pflanzenfarben; sie giebt mit Eisenchlorid grüne Krystalle, die im durchfallenden Lichte rothbraun erscheinen.

Diese Eigenschaften stimmen mit denen des Hydrochinons überein und die Elementaranalyse lieferte die für letztere Verbindung verlangten Zahlen.

0,2215 Gr. bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,531 Gr. Kohlensäure und 0,108 Gr. Wasser.

	Berechnung		Versuch
C_{12}	72	65,36	65,3
H_6	6	5,45	5,4
O_4	32	29,19	
	110	100,00	

Die Masse, aus welcher Aether Hydrochinon aufgenommen hatte, wurde mit Schwefelsäure bis zur voll-

ständigen Fällung des Bleies behandelt. Die alsdann mit Kupferoxydhydrat gekochte Flüssigkeit schied nach dem Erkalten eine grosse Menge basisch chinasauren Kupfers ab. Das Bleisuperoxyd ist also nur fähig, ungebundene Chinasäure zu zersetzen.

Das Verhalten des neutralen chinasauren Blei's, leicht in ein basisches Salz überzugehen, ist Grund, dass die Reaction bei anhaltendem Kochen langsam weiter schreitet, so dass man zuletzt eine Flüssigkeit erhält, die beim Erkalten eine beträchtliche Quantität basisches Bleisalz abscheidet.

Da in dem Masse, als sich kohlensaures Blei bildet, dasselbe auch theilweise wieder von der noch ungebundenen Chinasäure zerlegt wird, so stellt sich die Reaction, welche ohne Zuthun von Wärme stattfindet, nach folgenden zwei Gleichungen verlaufend dar:

$$4C_{14}H_{12}O_{12} + 4PbO_2 =$$

Chinasäure Bleisuperoxyd

$$2C_{14}H_{11}PbO_{12} + C_2O_4 + C_2Pb_2O_6 + 14HO + 2C_{12}H_6O_4,$$

Bleichinat Kohlensäure Bleicarbonat Hydrochinon

$$2C_{14}H_{12}O_{12} + C_2Pb_2O_6 = 2C_{14}H_{11}PbO_{12} + C_2O_4 + 2HO.$$

Im günstigsten Falle wird demnach bei dieser Reaction ein Dritttheil der Chinasäure zersetzt und zwar nach der zusammengezogenen Gleichung:

$$C_{14}H_{12}O_{12} + 2O = C_{12}H_6O_4 + C_2O_4 + 6HO.$$

Verhalten von Brom zu Chinasäure.

Brom wird von einer Chinasäurelösung absorbirt, ohne dass Gasentwickelung stattfindet. Es bildet sich eine eigenthümliche Säure, die ich mit dem Namen *Carbohydrochinonsäure* belegt habe. Sie wird leicht erhalten, wenn man zu einer wässerigen Chinasäurelösung

so lange kleine Quantitäten Brom, etwa je 10 Tropfen hinzusetzt, bis sich dasselbe, selbst nach mehrmaligem Umschütteln der Flüssigkeit nach Verlauf von ungefähr zwölf Stunden noch auf dem Boden des Gefässes abgelagert findet. Durch häufiges Umschütteln der Flüssigkeit wird die Reaction sehr beschleunigt und kann so geleitet werden, dass fast gar keine Gasentwickelung eintritt. Nach beendeter Reaction wird die Flüssigkeit vom ungelösten Brom abgegossen, mit Wasser verdünnt und von einer kleinen Menge einer unlöslichen Substanz, die ein gebromtes Chinon zu sein scheint, abfiltrirt.

Die klare Lösung wird hierauf so lange mit Bleicarbonat behandelt, bis dasselbe anfängt, organische Substanzen aufzunehmen. Es wird filtrirt und mit Bleizuckerlösung gefällt. Nach der Entfernung des Bleiniederschlags, des Salzes der Carbohydrochinonsäure, wird die Flüssigkeit noch mit Ammoniak gefällt, der gebildete Niederschlag aber besonders gesammelt. Beide Niederschläge werden in Wasser vertheilt und durch Schwefelwasserstoff zerlegt, die Flüssigkeiten vor der Filtration aufgekocht und die Filtrate im Wasserbade zur Trockne verdampft. Die aus dem zweiten Bleiniederschlage gewonnene Säure enthält noch unzersetzte Chinasäure, von welcher sie durch Aether trennbar ist.

Vortheilhafter ist es, die mit Brom behandelte Säure so lange mit Bleicarbonat zu versetzen, als sich dasselbe noch mit stürmischer Gasentwickelung in Bromblei umsetzt. Sobald dieses nicht mehr der Fall ist, enthält die Flüssigkeit ausser organischen Substanzen noch Bromblei und etwas freien Bromwasserstoff. Sie wird hierauf im Wasserbade bis zu einem dicken Syrup abgedampft und dieser in einem Kolben 2—3 mal

mit dem ungefähr fünffachen Volumen Aether behandelt. Aus dem Aether wird durch Destillation im Wasserbade die Säure sehr leicht gewonnen, welche als brauner krystallinischer Rückstand im Destillationsgefäss bleibt.

Die rohe Säure bildet braun gefärbte Krystalle, welche mit Thierkohle gereinigt und ein- bis zweimal aus salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisirt werden müssen. Je nach den Umständen erhält man verschiedenartige Krystalle: garbenförmig gruppirte Nadeln, rhombische Blättchen und körnige Krystalle, sämmtlich von gleicher Zusammensetzung. Die Nadeln sind meistens farblos und bilden sich nur in einer concentrirten Lösung, verwandeln sich aber sehr leicht in die körnigen Krystalle, die anfänglich als Kerne in den Nadelbüscheln erscheinen. Zugleich nehmen die letzteren Krystalle eine gelbe bis braune Farbe an, die für selbe charakteristisch zu sein scheint. Die körnigen Krystalle sind ziemlich verzerrte Zwillingsgestalten, wahrscheinlich dem monoklinischen Krystallsystem angehörig. Die Krystallform der Nadeln ist nach ihrer auf der Hauptaxe senkrecht stehenden Spaltungsebene zu schliessen, $\infty P. \infty \breve{P} \infty$. Die Endfläche dieser oft 1 Cmtr langen Krystalle konnte wegen ihrer Zerbrechlichkeit nie beobachtet werden.

Die Carbohydrochinonsäure löst sich sehr leicht in Alkohol, Aether und kochendem Wasser. Wasser von 17° löst 2—2,5 pC. der krystallisirten Säure auf. Sie besitzt einen sauren, zugleich bitteren Geschmack und röthet blaues Lackmuspapier. Sie löst die Carbonate der alkalischen Erden unter Kohlensäureentwickelung auf und bildet damit leicht lösliche Salze. Die löslichen Salze besitzen die Eigenschaft, an der Luft sich braun zu färben. Essigsaures Blei erzeugt in der Säure-

lösung einen weissen Niederschlag, Brechweinsteinlösung einen graugelben, Leimlösung keinen Niederschlag. Die Säurelösung giebt mit Silber- und Quecksilber-(Oxyd-) Lösungen Abscheidung von Metall, mit Kupferoxydhydrat Kupferoxydul.

Besonders gekennzeichnet ist diese Säure durch ihr Verhalten zu Eisenchlorid. Letzteres in geringster Quantität zur Säurelösung gebracht, erzeugt eine intensiv chromgrüne Färbung, ohne dass wie beim Hydrochinon eine Fällung entstünde [1]).

Setzt man zur Säurelösung viel Eisenchlorid, so kann die Reaction ausbleiben. Dieses rührt weniger von einer Oxydation als von der Gegenwart von Salzsäure her. Die Färbung wird durch Salzsäure oder Schwefelsäure aufgehoben, bleibt aber ohne Zusatz dieser Säuren beim Kochen der Flüssigkeit oder wenn sie dem Einflusse der Luft ausgesetzt wird, unverändert. selbst wenn sich viel Salmiak in der Lösung befindet. Salze, welche nicht neutral reagiren, verändern im Uebermasse zugesetzt, mehr oder weniger die Färbung durch Eisenchlorid. Die löslichen Salze dieser Säure geben mit Eisenchlorid anfänglich eine violette Färbung, die sich bei weiterem Zusatz von Eisenchlorid in ein prachtvolles Purpurviolett und bei noch mehr Eisenchlorid in Chromgrün verwandelt. Zu diesen Farbenveränderungen genügen ausserordentlich kleine Quantitäten Eisenchlorid, ausserdem ist nöthig, dass die Lösungen möglichst neutral reagiren.

1) Mittelst dieser Reaction habe ich diese Säure in über 200° erhitzter Chinasäure, bei der Einwirkung von chlorsaurem Kalium und Salzsäure auf eine verdünnte Chinasäurelösung und endlich bei der oxydirenden Wirkung von Braunstein und Schwefelsäure auf eine Lösung von chinasaurem Calcium nachgewiesen.

Concentrirte Salpetersäure verwandelt die organische Säure unter starker Erwärmung und Entwickelung salpetriger Säure in Oxalsäure und eine Spur gelber Substanz. Verdünnte Salpetersäure wirkt in der Kochhitze nicht ein, ebenso verdünnte Schwefelsäure. Concentrirte Schwefelsäure löst die Säure langsam auf und bräunt sich, beim Erhitzen tritt Verkohlung ein. Wasserfreie Schwefelsäure löst die organische Säure ohne Gasentwickelung; die Lösung sieht im reflectirten Lichte bräunlich, im durchfallenden cyanblau aus. Es gelang nicht, aus der Lösung eine gepaarte Säure abzuscheiden. Brom löst sich allmälig unter Gasentwickelung in wässeriger Carbohydrochinonsäurelösung auf.

Die Lösung der Säure in einer Flüssigkeit, die saures kohlensaures Calcium enthält, färbt sich an der mit Luft in Berührung stehenden Stelle dunkel, fast schwarz und setzt einen schwarzen Niederschlag ab, der mit Säuren braust. Eisenchlorid bringt in dieser Lösung die den löslichen carbohydrochinonsauren Salzen eigenthümliche Färbungen hervor. Die lufttrockne Säure hat die Formel $C_{14}H_6O_8 + 2HO$ (ber. C = 48,83 pC. und H = 4,65 pC.; gef. C = 48,4 pC. und H = 4,7 pC. — Krystallwasser: ber. 10,46 pC., gef. 10,4 — 10,6 pC.). Die bei 100° getrocknete Säure besitzt die Formel $C_{14}H_6O_8$ (ber. C = 54,54 pC. und H= 3,90 pC.; gef. C = 53,8 — 54,3 pC. und H = 3,9 — 4,0 pC.).

Die Entwickelung des Krystallwassers beginnt bei 85°; bei 100° lässt sich die Säure sehr bald von dem Krystallwasser befreien. Die Säure liefert schon unter der Schmelztemperatur von 207° (201° uncorrig.) ein Sublimat, das sich an den Gefässwandungen in feinen metallglänzenden farblosen Blättchen absetzt

und aus Hydrochinon zu bestehen scheint. Bei der Schmelzhitze und besonders bei 240° zerfällt sie in Kohlensäure und Hydrochinon, welches bei jener Temperatur als eine Flüssigkeit die Gefässwände überkleidet. Die geschmolzene Säure erstarrt zwischen 160 und 170° strahlig krystallinisch.

Die Bildung der Säure aus der Chinasäure erfolgt nach der Gleichung:

$C_{14} H_{12} O_{12} + 2Br = C_{14} H_6 O_8 + 2HBr + 4HO$.

ihre Zersetzung nach:

$$C_{14} H_6 O_8 = C_{12} H_6 O_4 + C_2 O_4$$

Hydrochinon

Ammoniaksalz. Leitet man in eine ätheralkoholische Lösung der Säure getrocknetes Ammoniakgas, so tritt bald Trübung ein und nach einiger Zeit scheiden sich concentrisch gruppirte Prismen ab, während sich die Flüssigkeit klärt. Gleichzeitig bilden sich braune Substanzen.

Die Ammoniakverbindung erhält man indess sehr leicht rein, wenn man über die bei 100° getrocknete Säure so lange trocknes Ammoniakgas leitet, bis das Gewicht, nachdem die Substanz kurze Zeit in den Exsiccator gebracht worden ist, constant bleibt. Die so erhaltene Verbindung ist ausserordentlich leicht durch feuchte Luft zersetzbar, indem Ammoniak entbunden wird. Sie wird durch Wasser, zum Theil von Alkohol uud wasserhaltigem Aether gelöst; diese Lösungen reagiren stark basisch und geben die bereits angegebenen Reactionen der löslichen carbohydrochinonsauren Salze. Die alkoholische Lösung hinterlässt bei ihrer Verdunstung Krystalle mit saurer Reaction. Zusammensetzung: $C_{14} H_6 O_8 + 2NH_3$ (ber. C = 44,68 pC., H = 6,38

pC. und N = 14,89 pC.; gef. C = 44,7 pC., H = 6,2 pC. und N = 14,7 — 15,2 pC.).

Aethylsalz. Die Säure wird in 90 pC. Alkohol gelöst und die Lösung mit Salzsäuregas gesättigt, darauf der Alkohol im Wasserbade abdestillirt, der Rückstand mit Aether geschüttelt bis dieser keine Eisenchlorid färbende Substanz mehr aufnimmt. Man destillirt den Aether ab und löst den braunen krystallinischen Rückstand in ganz verdünntem kochendem Alkohol, erwärmt die Lösung zusammen mit etwas Natriumcarbonat, lässt erkalten und extrahirt mittelst Aether vom neuen die Flüssigkeit. Der Aether nimmt das Aethylsalz auf, welches bei der Destillation im Wasserbade als mehr oder weniger gefärbter Rückstand bleibt. Die angegebene Reinigungsmethode hat man so oft zu wiederholen, als das Aethylsalz noch gefärbt erscheint.

Im reinen Zustande bildet es farblose concentrisch gruppirte Prismen, leicht löslich in Alkohol und besonders in Aether. In kochendem Wasser schmelzen die Krystalle, bevor sie sich lösen. Die wässerige Lösung reagirt neutral, giebt aber mit Bleizuckerlösung einen weissen amorphen Niederschlag, der in Essigsäure löslich ist. Giebt mit Quecksilberchlorid- und Silberlösung, sowie mit der Fehling'schen Kupferlösung Reductionserscheinungen. Eisenchlorid giebt die vielfach erwähnte violette, später purpurviolette, endlich chromgrüne Färbung.

Der Aether schmilzt bei 134° zu einer farblosen Flüssigkeit, die bei 124,3° krystallinisch erstarrt.

0,196 Gr. über Schwefelsäure getrockneter Substanz lieferten 0,421 Gr. Kohlensäure und 0,0975 Gr. Wasser.

Formel $C_{18}H_{10}O_8 = C_{14}H_5(C_4H_5)O_8$.

	Berechnung		Versuch
C_{18}	108	59,34	58,6
H_{10}	10	5,49	5,5
O_8	64	35,17.	—
	182	100,00	

Bleisalz. Bildet einen voluminösen gelblichen Niederschlag, wenn die wässerige Lösung der Säure durch eine wässerige oder alkoholische Bleizuckerlösung gefällt wird. Das Bleisalz ist amorph, leicht in Salzsäure und verdünnter Salpetersäure löslich, schwer löslich in Essigsäure. Ist in wasserfreiem Zustande blassgelb von Farbe und kann eine Temperatur von 130° vertragen. Seine Formel ist $C_{14}H_5PbO_8 + 2PbO$ (ber. C = 17,49 pC., H = 1,04 pC. und Pb = 64,80 pC.; gef. C = 17,1 — 17,6 pC., H = 1,1 pC. und Pb = 65,2 — 65,6 pC.).

Kaliumsalz. Die wässerige Lösung des Kaliumsalzes färbt sich an der Luft sehr bald braun. Es wird durch Alkohol syrupförmig gefällt.

Baryumsalz. Die Säure löst leicht Baryumcarbonat auf; die farblose Lösung wird an der Luft braun.

Magnesiumsalz verhält sich wie das Baryumsalz.

Mangnosum- oder Manganoxydulsalz bildet kleine, in Wasser leicht lösliche Prismen; die Lösung färbt sich an der Luft braun.

Zinksalz. Kleine Blättchen, deren Lösung an der Luft sich braun färbt.

Verhalten von Phosphorsäure zur Chinasäure.

Chinasäure löst sich ohne Zersetzung in einer verdünnten Phosphorsäurelösung. Wird jedoch eine solche Lösung abgedampft, so beginnt bei einer gewissen

Concentration reichliche Gasentwickelung, während sich die Masse braun färbt. Beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich in nicht unbeträchtlicher Menge braune Substanz ab, während die Flüssigkeit eine gepaarte Säure enthält, deren Calciumsalz bei der Behandlung der Flüssigkeit mit Calciumcarbonat in Lösung bleibt. Nach längerem Stehen oder beim Eindampfen lässt die Flüssigkeit theils krystallinisches, theils amorphes Calciumphosphat fallen, während sie eine saure Reaction annimmt und Hydrochinon enthält.

Durch Fällen der neutralen Calciumlösung mit Bleiacetat wird ein weisser amorpher Niederschlag erhalten, der sich jedoch beim Trocknen über Schwefelsäure etwas schwärzt und Chinon entwickelt. Er enthält Blei und die Elemente von Phosphorsäure und Hydrochinon.

Die von diesem Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit, welche noch das überschüssig zugesetzte Bleiacetat enthält, liefert mit Ammoniak einen blassgelben Niederschlag, der sich aber beim Abfiltriren unter Schwärzung und heftiger Chinonentwickelung zersetzt.

Ich nenne diese gepaarte Säure *Phosphohydrochinonsäure*. Ihre Zusammensetzung ist höchst wahrscheinlich $C_{12} H_7 PO_{10}$, das Calciumsalz $C_{12} H_6 Ca PO_{10}$, ihre Entstehung durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$C_{14} H_{12} O_{12} + PH_3 O_8 = C_{12} H_7 PO_{10} + C_2 O_2 + 8HO$$

Die Zersetzung würde dann nach folgender Gleichung stattfinden:

$$C_{12} H_7 PO_{10} + 2HO = C_{12} H_6 O_4 + PH_3 O_8$$

Dass die Bleisalze nicht neutrale, sondern basische Salze sind, dafür sprechen die beschriebenen Reductionserscheinungen. Angenommen, die Formel eines solchen

Salzes wäre $C_{12}H_6PbPO_{10} + 2PbO$, so ist eine Zersetzung der Art möglich:

$C_{12}H_6PbPO_{10} + 2PbO = PPbO_6 + 2Pb + 2HO + C_{12}H_4O_4$.

Verhalten von Schwefelsäure zur Chinasäure.

Concentrirte Schwefelsäure löst bei ganz gelindem Erwärmen die Chinasäure unter Entwickelung von Kohlenoxyd, dem nur dann etwas schweflige Säure beigemengt ist, wenn die Flüssigkeit etwa eine Temperatur von 100° angenommen hat. Aber schon bevor die Entwickelung von schwefliger Säure stattgefunden hat, hat sich eine sogenannte gepaarte Säure gebildet, die man bei Anwendung rauchender Schwefelsäure sehr leicht erhalten kann. Zu dem Zwecke bringt man geschmolzene oder fein geriebene krystallisirte Chinasäure in ein geräumiges Gefäss und setzt so lange rauchende Schwefelsäure in kleinen Portionen zu, bis erneuter Zusatz von letzterer keine erhebliche Gasentwickelung mehr hervorruft. Gegen Ende der Operation wird das Gefäss gelinde erwärmt und nach dem Erkalten der braune Syrup mit Wasser verdünnt, mit Baryumcarbonat bis zur Neutralisation behandelt und die dunkelbraune klare Lösung zur Krystallisation im Wasserbade abgedampft. Das sich in feinen Nadeln abscheidende Baryumsalz wird zwischen Papier genommen und von der anhängenden braunen Mutterlauge befreit, dann aus Wasser umkrystallisirt. Die ersten sich abscheidenden Krystalle erscheinen röthlich gefärbt, die aus ihrer Mutterlauge gewonnenen sind dagegen von licht fleischrother Farbe.

Freie Säure. Die Darstellung dieser Sulfosäure im isolirten Zustande geschah auf zweierlei Weise, einmal,

dass man das Baryumsalz mit der äquivalenten Menge Schwefelsäure zersetzte, ein andermal, dass man das Bleisalz durch Schwefelwasserstoff zerlegte.

Die so erhaltene Bisulfohydrochinonsäure bildet einen in Wasser und Alkohol leicht, in Aether nicht löslichen sauern Syrup.

Ihre Formel ist $C_{12}H_6S_4O_{16}$, ihre Entstehung nach der Gleichung:

$$C_{14}H_{12}O_{12} + 2S_2O_6 = C_2O_2 + 6HO + C_{12}H_6S_4O_{16}.$$

Die Säure, wie ihre löslichen Salze geben mit Eisenchlorid eine blaue Färbung, die an Schönheit und Intensität der Farbe der Indigschwefelsäure nicht nachsteht. Essigsäure, Salpetersäure und selbst Zutritt der Luft heben die Farbe langsam auf; sie verschwindet sehr leicht durch Schwefelsäure. Salzsäure, Weinsäure und die Lösungen von folgenden Salzen: Salmiak, Chlorbaryum, Chlorcalcium, Magnesiumsulfat, Natriumphosphat, Bleiacetat und Eisenchlorid. Auch Wärme bringt die Färbung zum Verschwinden. Nach dem Erkalten dunkelt die Flüssigkeit und eine schmutzige Farbe nimmt Platz. Salpetersaures Silber wird reducirt.

Kaliumsalz. Durch Sättigen der Säure mit kohlensaurem Kalium erhalten. Besitzt salzigen, nicht kühlenden Geschmack, ist leicht in kaltem und siedendem Wasser löslich, wenig löslich in Weingeist. Bildet farblose Prismen; schmilzt bei der Zersetzungstemperatur. Formel: $C_{12}H_4K_2S_4O_{16} + 3HO$. (Ber. K = 20,99 pC. und HO = 7,22 pC.; gef. K = 21,0 pC. und HO = 6,9 pC.)

Ammoniumsalz. Es wird durch Zersetzen des Baryumsalzes mit Ammoniumcarbonat erhalten. Krystallisirt aus der concentrirten wässerigen Lösung in grossen Krystallen.

Baryumsalz. Monoklinische Prismen, Neigung von $\infty P : \infty P = 113^0\,4'$. Ist ziemlich schwer in kaltem Wasser löslich, ebenso in kaltem Weingeist, leicht löslich in siedendem Wasser, wenig löslich in siedendem Alkohol, unlöslich in Aether. Liefert beim Erhitzen stechend riechende Dämpfe, Hydrochinon und Chinonhydrür, ausserdem entweicht Wasser und eine kohlige Masse bleibt zurück. Das Baryumsalz krystallisirt aus einer Quecksilberchloridlösung unverändert. Es enthält 8 Atome Krystallwasser, wovon 6 Atome unter 90^0, 2 Atome über 120^0 entweichen. Es hat die Formel $C_{12}H_4Ba_2S_4O_{16} + 8HO$ (gef. C = 15,5 pC., H = 2,9 pC., Ba = 28,4 — 28,5 pC. und S = 13,8 pC.; ber. C = 15,08 pC., H = 2,53 pC., Ba = 28,75 pC. und S = 13,41 pC.).

Das bei 100^0 getrocknete Salz besteht aus $C_{12}H_4Ba_2S_4O_{16} + 2HO$ (ber. Ba = 32,41 pC., gef. 32,2 — 32,7 pC.).

Bei 160^0 verliert es die letzten Reste von Krystallwasser und besteht dann aus $C_{12}H_4Ba_2S_4O_{16}$ (ber. C = 17,76 pC. und H = 0,98 pC., gef. C — 18,4 pC. und H = 1,5 pC.).

Calciumsalz. Es gleicht im Aeussern dem Baryumsalze. Es hat die Formel $C_{12}H_4Ca_2S_4O_{16} + 6HO$ (ber. Ca = 11,04 pC. und 6 Atome Krystallwasser = 14,91 pC.; gef. Ca = 11,0 pC. und HO = 15,0 pC.).

Bleisalz. Das Baryumsalz giebt in concentrirter Lösung mit Bleiacetat einen voluminösen Niederschlag, der sich sehr bald in seideglänzende in der Masse gelblich erscheinende mikroskopische Krystalle umwandelt. Ist fast unlöslich in Wasser und Essigsäure, leicht löslich in Salpetersäure und wird daraus durch Ammoniak amorph gefällt. Beim Erhitzen wird es citronen-

gelb. Seine Formel ist $C_{12}H_4Pb_2S_4O_{16} + 2PbHO_2$ (ber. C = 10,04 pC., H = 0,84 pC. und Pb = 57,87 pC.; gef. C = 10,5 pC., H = 1,1 pC. und Pb = 58,0 — 58,2 pC.).

Chinon.

Dieser merkwürdige Körper besitzt die Eigenthümlichkeit, mit Aetzkalk eine Reaction zu zeigen, die besonders auffallend ist. Wirft man einige feuchte Krystalle auf Aetzkalk, so färbt sich dieser an den Berührungsstellen schön indigblau; beim Zerreiben wird ein blaues Pulver erhalten, das auf glatten Flächen gerieben denselben Kupferglanz annimmt wie Indigo. Hierbei riecht die Masse nach Chinon, doch bewirken oft wenige Tropfen Wasser das Verschwinden des Chinongeruches. Durch Zusatz von mehr Wasser wird eine schwarzgrüne Lösung erhalten, die allmälig ihre Färbung einbüsst und missfarben wird. Chinon zeigt mit festem Kalihydrat ähnliche Erscheinungen wie mit Kalkhydrat. Die beinahe schwarze Lösung, welche man mit Wasser erhält, verändert sich an der Luft ziemlich schnell.

Das Chinon löst sich in kochendem Jodäthyl auf und krystallisirt daraus beim Erkalten in schönen Blättern; erst nach langem Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren bei 118° ist Einwirkung zu bemerken, die sich durch die Bildung langer weisser Krystalle kundgiebt.

Es schmilzt (wenigstens im trocknen Zustande) nicht bei etwa 100°, wie man bislang angenommen hat, sondern genau bei 115,7° und erstarrt bei 115,2° krystallinisch.

Das Chinon vermag nicht, wie Hydrochinon, Ver-

bindungen mit Schwefelsäure einzugehen; wasserfreie Schwefelsäure z. B. verkohlt dasselbe vollständig.

Hydrochinon.

Den bereits S. 15 angegebenen Beobachtungen sind noch folgende hinzuzufügen.

Concentrirte Salpetersäure führt das Hydrochinon fast vollständig in Oxalsäure, ein Gemisch von Salzsäure und chlorsaurem Kalium in Chloranil über. Aus schwefligsauren Alkalien krystallisirt das Hydrochinon frei von Schwefel und Alkali; zuweilen bilden sich jedoch schwefelgelbe Krystalle, die Hydrochinon und schweflige Säure enthalten. Ihre Formen, Rhomboëder und lange vierseitige Säulen, lassen auf zweierlei, den Schwefelwasserstoffverbindungen des Hydrochinons entsprechende Verbindungen schliessen. Die wässerige Lösung des Hydrochinons übt keine Wirkung auf das polarisirte Licht aus.

Das von Uloth [1]) aufgefundene *Ericinon* hat ziemlich dieselben Eigenschaften wie das Hydrochinon, so dass ich nicht anstehe, beide für identisch zu halten.

Sulfobihydrochinonsäure. Hydrochinon löst sich unter unbedeutender Schwärzung und ohne Gasentwickelung in rauchender Schwefelsäure auf. Nach dem Verdünnen mit Wasser und darauf folgender Behandlung mit Baryumcarbonat bleibt in der Lösung ein eigenthümliches Salz, das sulfobihydrochinonsaure Baryum, das man durch Concentration der Flüssigkeit in concentrisch gruppirten feinen Nadeln erhält. Es lässt sich leicht durch Umkrystallisiren reinigen und bildet

1) Ann. d. Chemie u. Pharm. CXI, 222.

dann farblose Nadeln, die im Exsiccator getrocknet, die Formel $C_{24}H_{15}BaS_2O_{18}$ haben (ber. = 35,68 pC., H = 3,71 pC. und Ba = 17,00 pC.; gef. C = 35,1 pC., H = 4,0 pC. und Ba = 17,4 pC.). Das Baryumsalz ist leicht löslich in kaltem und heissem Wasser und Weingeist, wenig löslich in absolutem Alkohol und daraus durch Aether in weissen Flocken fällbar.

Seine Lösungen geben mit Eisenchlorid eine tief dunkelblaue, bald verschwindende Färbung, Abscheidung von Metall aus salpetersaurem Silber, mit essigsaurem Blei nach kurzer Zeit farblose Prismen und mit basischem Bleiacetat einen amorphen Niederschlag.

Die freie Säure aus dem Bleisalze abzuscheiden gelang nicht, vielleicht weil zu kleine Quantitäten desselben in Verarbeitung genommen werden konnten.

Die Formel der Säure ist aus ihrem Baryumsalze zu schliessen, $C_{24}H_{16}S_2O_{18}$. Entstehungsgleichung:

$$2C_{12}H_6O_4 + S_2O_6 + 4HO = C_{24}H_{16}S_2O_{18}.$$

Bisulfobihydrochinonsäure. Bringt man fein geriebenes getrocknetes Hydrochinon in eine flache Schale neben wasserfreier Schwefelsäure unter eine Glocke, so zerfliesst sehr bald das Hydrochinon in den Dämpfen des Anhydrids und verbindet sich damit wahrscheinlich nach der Gleichung:

$$2C_{12}H_6O_4 + 2S_2O_6 = C_{24}H_{12}S_4O_{20}.$$

Hat die Einwirkung des Säureanhydrids einige Tage angedauert und ersetzt man nun die Schwefelsäure durch Wasser, so wird allmälig die Hydrochinonlösung so verdünnt, dass man, ohne Zersetzung der gebildeten Verbindung befürchten zu müssen, Wasser zusetzen kann. Man kocht hierauf die Lösung mit Bleicarbonat, filtrirt, dampft bei gelinder Temperatur ein und

zieht den Rückstand mit Alkohol aus. Nachdem von der alkoholischen Flüssigkeit der Alkohol wieder entfernt ist, fällt man die Lösung mit Schwefelwasserstoff, filtrirt, concentrirt das Filtrat im Wasserbade, bis es nicht mehr nach Schwefelwasserstoff riecht, und setzt nun so lange Kaliumcarbonat hinzu, bis die Flüssigkeit schwach basisch reagirt. Man dampft sie bei gelinder Temperatur ein, kocht den Rückstand mit Alkohol aus, destillirt vom Filtrate den Alkohol ab, dampft die rückständige Lösung abermals zur Trockne ein und behandelt den Rückstand mit möglichst wenig kochendem Alkohol. Beim Erkalten krystallisirt dann aus der filtrirten Flüssigkeit das Kaliumsalz meist in farblosen Krystallen. Ist jedoch eine Entfärbung des Salzes noch nicht vollständig erreicht, so muss die Behandlung mit Alkohol u. s. w. so oft wiederholt werden, bis das Kaliumsalz in farblosen Krystallen anschiesst. Leider geht dabei viel des kostbaren Materials verloren.

Fällt man das Kaliumsalz mit basischer Bleilösung, wobei ein voluminöser weisser Niederschlag entsteht, und zerlegt dieses Bleisalz mittelst Schwefelwasserstoff, dampft das Filtrat ab, so bekommt man zuweilen farblose Krystalllamellen der Säure, meist aber sind diese rosa gefärbt. Sie sind leicht löslich in Wasser und Alkohol, fast unlöslich in Aether. Eisenchlorid färbt die wässerige Lösung vorübergehend schön dunkelblau. Die Säure scheidet aus Silberlösung das Metall ab.

Das bisulfobihydrochinonsaure Kalium bildet farblose monoklinische Prismen, die meistentheils mit negativen Orthodomen combinirt sind. Zuweilen bildet es, namentlich wenn es plötzlich krystallisirt ist, plattgedrückte spitze Nadeln, die concentrisch gruppirt sind.

Es ist leicht löslich in Wasser, schwieriger löslich in kaltem Weingeist; dagegen löst kochender Weingeist die Verbindung sehr leicht. Die Lösungen geben mit Eisenchlorid vorübergehend eine dunkelblaue Färbung. War die Lösung concentrirt, so nimmt nach der blauen Färbung eine schmutzig violette Platz. In salzsaurer Lösung entsteht keine Färbung mit Eisenchlorid, daher eine Lösung von Eisenchlorid, die etwas freie Salzsäure enthält, keine Farbenerscheinung zeigt. Die Salzlösung reducirt Silberlösung.

Die neutral reagirende Lösung giebt mit Chlorbaryum und essigsaurem Blei keine Fällungen, mit ammoniakalischer Bleilösung aber einen weissen, in Essigsäure leicht löslichen Niederschlag.

Es krystallisirt frei von Krystallwasser, verträgt, ohne Zersetzung zu erleiden, eine Temperatur von 170°.

0,249 Gr. gaben 0,286 Gr. Kohlensäure und 0,0745 Gr. Wasser.

0,0925 Gr. gaben 0,0525 Gr. Kaliumplatinchlorid. Das alkoholische Filtrat wurde mit etwas Salpeter und Soda zur Trockne verdampft, der Rückstand geglüht und darin die Schwefelsäure bestimmt. Es wurden 0,100 Gr. Baryumsulfat erhalten.

Mit vorstehenden Zahlen lässt sich nur eine Formel vereinbaren, nämlich:

$C_{24}H_{15}KS_4O_{22}$. Diese

			verlangt	Versuch
C_{24}	=	144	33,01	31,3
H_{15}	=	13	2,98	3,3
K	=	39,2	8,97	9,1
S_4	=	64	14,69	14,8
O_{22}	=	176	40,35	—
		436,2	100,00	

Die Säure in diesem Salze ist $C_{24}H_{14}S_4O_{22}$; ihre Entstehung erfolgt nach folgender Gleichung:

$$2\,C_{12}H_6O_4 + 2S_2O_6 + 2HO = C_{24}H_{14}S_4O_{22}$$

Hydrochinon — Bisulfobihydrochinonsäure.

Quadrichlorchinon.

Zur Darstellung dieser Substanz wurde Carbolsäure verwendet. Da sich bei dieser Operation flüchtige übelriechende Verbindungen bilden, so muss man die Darstellung des Quadrichlorchinons aus Carbolsäure möglichst entfernt von menschlichen Wohnungen vornehmen.

Den Angaben von Erdmann und Hofmann über diesen Körper habe ich nur weniges hinzuzufügen.

Das Quadrichlorchinon, auch Chloranil genannt, löst sich mit röthlicher Farbe in rauchender Schwefelsäure; die Feuchtigkeit der Luft scheidet daraus die grösste Menge Chloranil in unverändertem Zustande und krystallinisch ab. Es löst sich auch in einem erwärmten Gemisch von einem Theil concentrirter Salpetersäure und einem Theil Schwefelsäurehydrat; beim Erkalten der Lösung scheidet es sich in schönen Lamellen aus.

Durch das Quadrichlorchinon gelangt man von der Chinongruppe zur Chinoylsäuregruppe. Bezieht man sich auf die Derivate, welche das Chloranil z. B. bei Gegenwart von Basen liefert, so muss man es Bichlorchinoylchlorür, die sich zunächst ableitende Säure (Chloranilsäure) Bichlorchinoylsäure nennen.

Mischt man Quadrichlorchinon mit trocknem Silberacetat und setzt das mit absolutem Aether befeuchtete

und in einem Glasrohre eingeschlossene Gemisch einer Temperatur von nahezu 100° aus, so bildet sich Chlorsilber. Behandelt man den Inhalt der Röhre nach zweistündiger Dauer des Erhitzens mit Aether, so nimmt derselbe eine gelbe Färbung an und hinterlässt nach dem Verdunsten gelbbraune Krystalle, die sich theilweise in Wasser mit purpurvioletter Farbe lösen. Augenscheinlich bildet sich wasserfreie Bichlorchinoylsäure und die Reaction verläuft in folgender Weise:

$$C_{12}Cl_4O_4 + 2C_4H_3AgO_4 = 2AgCl + C_8H_6O_6$$

Chloranil Silberacetat Essigsäureanhydrid

$$+ C_{12}Cl_2O_6$$

Bichlorchinoylsäureanhydrid.

Bichlorchinoylsäure.

Diese von Erdmann entdeckte und mit dem Namen Chloranilsäure belegte Säure hat hinsichtlich ihrer Constitution noch keine Untersuchung erfahren. Auch meine Versuche darüber haben nicht den Grad der Vollständigkeit erreicht, den ich anfänglich wünschte.

Natriumsalz. Uebergiesst man mit Alkohol befeuchtetes Chloranil mit verdünnter Natronlauge, so löst sich dasselbe unter Erwärmung auf und beim Erkalten oder nach längerem Stehen scheidet sich aus der dunkelgefärbten Flüssigkeit das bichlorchinoylsaure Natrium in Krystallen ab. Aus der Mutterlauge kann man noch eine kleine Quantität desselben durch concentrirte Natronlauge fällen.

Durch Umkrystallisiren aus wenig kochendem Wasser wird es in schönen dunkelcarmoisinrothen Nadeln erhalten.

Durch Verweilen der Krystalle im Exsiccator wird

ihre Farbe dunkler; erhitzt man dieselben, sobald das Gewicht constant geworden ist, auf 100°, so wird die Farbe wieder licht und die Krystalle verlieren vollständig ihren Glanz.

0,3145 Gr. verloren nach längerem Verweilen über Schwefelsäure 0,033 Gr. Wasser.

0,2815 Gr. verloren alsdann bei 110° 0,035 Gr. Wasser.

0,225 Gr. bei 110° getrockneter Substanz zeigten bis auf 160° erhitzt keinen Verlust mehr und gaben 0,126 Gr. Natriumsulfat.

Das lufttrockne Salz hat die Formel $C_{12}Cl_2Na_2O_8 + 8HO$.

	$C_{12}Cl_2Na_2O_8 + 8HO$	gefunden
verliert über Schwefelsäure	$4HO = 11{,}07$ p. C.	10,5 p. C.
und bleibt	$C_{12}Cl_2Na_2O_8 + 4HO$,	
welches bei 110° verliert	$4HO = 12{,}45$ p. C.	12,4 p. C.
und bleibt	$C_{12}Cl_2Na_2O_8$,	
das enthält	$2Na = 18{,}18$ p. C.	18,1 p. C.

Das Natriumsalz löst sich in Wasser und Alkohol mit Purpurfarbe. Beim Erhitzen verpufft es unter Abscheidung von viel Kohle. Deshalb lässt sich das Natron einfach durch Glühen nicht bestimmen, da beim Erhitzen die Masse herumgeschleudert würde. Die Bestimmung gelingt indess leicht, wenn das Salz von vornherein mit Schwefelsäure befeuchtet wird. Dann sublimiren mit den Schwefelsäuredämpfen ziegelrothe Krystalle an den Deckel des Tiegels und die Verbrennung erfolgt ohne Verlust an Natron.

Baryumsalz. Bildet ein krystallinisches rehfarbenes Pulver, wenn Natriumbichlorchinoylat mit Chlorbaryum gefällt wird.

Das im Exsiccator getrocknete Salz besteht aus

$C_{12}Cl_2Ba_2O_8 + 6HO$. Vom Krystallwasser entweichen zwei Atome bis 100°, der Rest zwischen 100 und 170°.

0,1915 Gr. lieferten bis 100° 0,0085 Gr., zwischen 100 und 170° 0,0165 Gr. Wasser und nach dem Glühen 0,112 Gr. Baryumsulfat.

$C_{12}Cl_2Ba_2O_8 + 6HO$		Gefunden
6HO	13,53 p. C.	13,0 p. C.
2Ba	34,45 p. C.	34,4 p. C.

Krystallwasser	Temp. der Entw.	Berechnet	Versuch
2HO	bis 100°	4,51 p. C.	4,4 p. C.
4HO	zwischen 100 und 170°	9,02 p. C.	8,6 p. C.

Aus dem Natriumsalze, so wie auch aus dem von Erdmann hinlänglich untersuchten Kaliumsalze wurde die Säure durch Salzsäure abgeschieden.

Sie löst sich in rauchender Schwefelsäure mit röthlicher Farbe auf, Wasser scheidet sie daraus schwefelfrei wieder ab. Schweflige Säure verändert die Bichlorchinoylsäure nicht.

Versetzt man die wässerige Lösung mit Zink und verdünnter Salzsäure und hält die Reaction mehrere Tage im Gange, so scheidet sich nach und nach ein graugelbes Pulver, eine Zinkverbindung ab. Dasselbe wurde gesammelt, mit concentrirter Salzsäure zersetzt, die Lösung abfiltrirt und der Rückstand mit Wasser ausgekocht. Die noch warme purpurne Flüssigkeit gab mit concentrirter Salzsäure eine prachtvolle Krystallisation. Die schönen ziegelrothen Krystalle wurden über Schwefelsäure getrocknet und dann verbrannt.

0,2105 Gr. gaben 0,2665 Gr. Kohlensäure und 0,021 Gr. Wasser.

Diese Zahlen sind fast dieselben, welche für die bei 115° getrocknete Bichlorchinoylsäure verlangt werden.

	Berechnet.	Gefunden
C_{12}	34,44	34,5
H_2	0,96	1,1
Cl_2	33,97	—
O_8	30,63	—
	100,00	

Ein Austausch von Wasserstoff gegen Chlor, wie ich ihn auf diesem Wege zu erreichen hoffte, war demnach nicht möglich.

Quadrichlorchinon und Anilin.

Chloranil und Anilin verbinden sich bei Gegenwart von Wasser unter Abscheidung von Salzsäure in mehreren Verhältnissen mit einander. Es gelang nicht, daraus reine Verbindungen abzuscheiden.

Trägt man in wasserfreies Anilin fein geriebenes reines Chloranil, so löst sich dieses unter Dunkelfärbung und schwacher Erhitzung auf und bald erfüllt sich die Flüssigkeit mit braunen Krystallen. Dieselben werden abfiltrirt, anfänglich mit Alkohol, dann mit Aether ausgewaschen, worin sie unlöslich sind. Sie bestehen aus einer ganz bestimmten Verbindung (I), die man auch, obgleich in geringer Menge erhält, wenn man Chloranil mit Alkohol übergiesst und hierzu eine alkoholische Anilinlösung fliessen lässt. Die Flüssigkeit färbt sich dunkel und erfüllt sich ebenfalls mit braunen Krystallen. Man sammelt diese und kocht sie mit vielem Benzin aus. Darin löst sich oben erwähnte Verbindung und scheidet sich daraus beim Erkalten in Krystallen ab, die man auf ein Filtrum bringt, anfangs mit Alkohol, dann mit Aether auszuwaschen hat (II).

I. 0,2105 Gr. gaben 0,4810 Gr. C_2O_4 und 0,0755 Gr. HO.
0,2535 Gr. gaben 0,1800 Gr. AgCl.
0,2485 Gr. gaben 18,86 Ccm. feuchten N bei 13° und 755 Mm. Barometerstand.

II. 0,2330 Gr. gaben 0,537 Gr. C_2O_4 und 0,088 Gr. HO.

Diese Zahlen führen zur Formel $C_{84}H_{31}Cl_4N_5O_8$.

	Berechnet		Gefunden in	
			I.	II.
C_{84}	504	62,14	62,2	62,8
H_{31}	31	3,83	3,9	4,2
Cl_4	142	17,51	17,6	—
N_5	70	8,63	9,0	—
O_8	64	7,89	—	—
	811	100,00		

Die Bildung erfolgt nach der Gleichung:

$$2C_{12}Cl_4O_4 + 5C_{12}H_7N = C_{84}H_{31}Cl_4N_5O_8 + 4HCl.$$

Die rationelle Formel dieser Verbindung ist:

$$\left.\begin{matrix}(C_{12}H_5)_5\\(C_{12}Cl_2O_4)_2H\\H_5\end{matrix}\right\}N_5$$

Ich nenne diese Substanz ***Bichlorchinoylpentaphenylamid.*** Dasselbe ist wasserfrei und bildet braunschwarze Krystalle von starkem Glanze. Es ist unlöslich in Wasser, kaltem Alkohol, in Aether, Salzsäure, Natriumcarbonat und Natronlauge. Kochender Alkohol löst nur Spuren der Verbindung auf. Concentrirte, wie verdünnte Salzsäure wirkt beim fortgesetzten Sieden etwas ein: es bildet tich eine purpurfarbene Lösung, die ihre Färbung nur geringen Mengen organischer Substanz verdankt.

Kochende Essigsäure löst die Verbindung mit braungelber Farbe auf und lässt beim Erkalten braungelbe Flocken fallen.

Alkoholische Kalilösung nimmt die Verbindung leicht auf. Essigsäure scheidet gelbbraune Flocken ab. In der Lösung befindet sich kein Anilin.

In kochendem Benzin löst sich die Substanz etwas auf und scheidet sich daraus beim Erkalten in prachtvollen braunschwarzen Krystallen ab.

Concentrirte Schwefelsäure löst die Verbindung mit indigblauer Farbe. Die Feuchtigkeit der Luft ändert die Farbe erst in violett um und scheidet endlich die Substanz theils krystallinisch, theils amorph ab. In hoher Temperatur schmilzt die Verbindung und sublimirt fast vollständig in braunen Krystallen.

Eine zweite Anilinverbindung ist in Benzin viel leichter löslich als die vorige und entsteht ebenfalls, wenn man Chloranil mit Alkohol und alkoholischer Anilinlösung zusammenbringt. Kocht man die braunen Krystalle mit Benzin aus, filtrirt die sich beim Erkalten daraus abscheidenden Krystalle ab, entfernt einen grossen Theil des Benzins durch Destillation, so krystallisiren aus dem Rückstande prachtvolle metallglänzende schwarze Prismen. Die Ausbeute an solcher Substanz ist ausserordentlich gering.

Bei weitem der grösste Theil der braunen Krystalle, welche man durch die alkoholische Anilinlösung erhält, bleibt bei der Behandlung mit Benzin ungelöst.

Dieser Rückstand enthielt in geringen Mengen eine amorphe Substanz, die zu entfernen auf keine Weise gelang. Eine Analyse des Gemenges gab 51,5 pC. C und 3,8 pC. H. Diese Zahlen beweisen hinlänglich, dass man es in diesem Falle nicht mit einer dem Bichlorchinoylamid entsprechenden Anilinverbindung zu thun hat.

Verhalten von Quadrichlorchinon zu schwefliger Säure.

Die Einwirkung der schwefligen Säure auf Quadrichlorchinon ist nach dem bislang bekannten Factum eine indirekte: die schweflige Säure nimmt aus dem gleichzeitig vorhandenen Wasser Sauerstoff auf, während der Wasserstoff an das Quadrichlorchinon übergeht und damit das Quadrichlorhydrochinon = $C_{12}H_2Cl_4O_4$ bildet. Aehnliche Reactionen beobachtet man nach Stenhouse[1]) beim Quadribromchinon. Zur leichten Ueberführung dieser Substanz in Quadribromhydrochinon will Stenhouse die Anwendung von Alkohol statt des Wassers zweckmässiger gefunden haben.

Nach meinen Erfahrungen sind die Einwirkungen der schwefligen Säure auf Quadrichlorchinon sehr verschieden, je nachdem die Säure isolirt oder an Basen gebunden angewendet wird. Es ist ferner nicht gleichgültig, ob die Einwirkung in Gegenwart von Wasser oder Alkohol u. s. w. stattfindet.

1. *Biquadrichloräthylhydrochinon.* Uebergiesst man Quadrichlorchinon[2]) mit ungefähr dem zwanzigfachen Gewichte Brennspiritus (78 pC.) und leitet durch das erwärmte Gemisch anhaltend schweflige Säure, so löst sich allmälig das Quadrichlorchinon, ohne sich beim Erkalten wieder abzuscheiden. Die Lösung nimmt eine gelbbraune Färbung an, wird indess nie farblos, so lange auch schweflige Säure eingeleitet werden mag.

Ersetzt man den 78procentigen Alkohol durch 92-proc., so ist die Einwirkung der schwefligen Säure viel

1) Ann. d. Chemie u. Pharm. XCI, 310.

2) Die Anwendung von sublimirtem Quadrichlorchinon ist bei der Darstellung dieser und der folgenden Verbindung zu empfehlen.

schneller beendet, ohne dass man eine andere organische Verbindung erhält.

Die heisse alkoholische Lösung wird durch kochendes Wasser gefällt, wobei man einen bräunlichweissen Niederschlag erhält. Die vollständige Entfärbung desselben gelingt nicht durch Thierkohle, ebensowenig durch Essigsäure, die Städeler zur Reinigung des Quadrichlorhydrochinons empfahl.

Die Verbindung erhält man indess leicht rein, wenn man sie entweder wiederholt aus Benzin umkrystallisirt oder vorsichtig sublimirt.

Die Analysen, von denen I und II von aus Benzin umkrystallisirter, III und IV von sublimirter Substanz von je einer Bereitung ausgeführt wurden, lieferten folgende Resultate:

I. 0,220 Gr. Substanz gaben 0,257 Gr. Kohlensäure und 0,030 Wasser.
0,2800 Gr. Substanz gaben 0,609 Gr. Chlorsilber.

II. 0,2535 Gr. Subst. gaben 0,2945 Gr. Kohlensäure und 0,0325 Gr. Wasser.

III. 0,271 Gr. Subst. gaben 0,3125 Gr. Kohlensäure und 0,034 Gr. Wasser.

IV. 0,2345 Gr. Subst. gaben 0,272 Gr. Kohlensäure und 0,0305 Gr. Wasser.

Diese Zahlen führen zur Formel $C_{28} H_8 Cl_8 O_8$.

	Berechnung		Gefunden			
			I.	II.	III.	IV.
C_{28}	168	32,06	31,7	31,8	31,6	31,6
H_8	8	1,52	1,5	1,4	1,4	1,4
Cl_8	284	54,18	53,8	—	—	—
O_8	64	12,24	—	—	—	—
	524	100,00.				

Diese Substanz lässt sich als ein Biquadrichlorhydro-

chinon [1]) ansehen, in dem 1 At. H durch 1 At. Aethyl substituirt ist, nämlich so:

$$C_{24}\ H_3\ (C_4\ H_5)\ Cl_8\ O_8.$$

Die Bildung des Biquadrichloräthylhyranchinons erfolgt nach folgender Gleichung:

$$2\ C_{12}\ Cl_4\ O_4 + C_4\ H_6\ O_2 + 2HO + 2\ S_2\ O_4$$
$$= C_{24}\ H_3\ (C_4\ H_5)\ Cl_8\ O_8 + 2\ S_2\ O_6.$$

Das Biquadrichloräthylhydrochinon löst sich leicht in Aether und Alkohol, kaum in Wasser und schwefligsaurem Ammonium oder Kalium, leicht in kochendem Benzin und scheidet sich daraus meist in farblosen, oft zolllangen Blättern aus. Es löst sich auch in siedender Essigsäure und scheidet sich daraus in kleinen Blättchen ab.

Die alkoholische Lösung reagirt anfänglich neutral, nach einiger Zeit sauer, färbt sich braun und scheidet endlich schwarze, im durchfallenden Lichte braune, metallglänzende Prismen ab, die beim Erhitzen violette Dämpfe geben. Sie sind wahrscheinlich ein Aether der Bichlorchinoylsäure.

Die alkoholische Lösung giebt mit unterchlorigsaurem Natrium Abscheidung grüner Krystalle, endlich Chloranil. Dasselbe wird ebenfalls von Chlor und Brom abgeschieden. Bleizucker giebt in der alkoholischen Lösung keinen Niederschlag, dagegen entsteht mit ammoniakalischer Bleilösung ein gelber Niederschlag.

Die Substanz schmilzt bei 236°, sublimirt aber schon bei 210° fast unverändert.

Die Krystallform ist rhombisch und zeigt die Flächen $\infty \breve{P} \infty$. ∞ P. m $\breve{P} \infty$.

Das Biquadrichloräthylhydrochinon ertheilt dem Aetz-

---

1) $C_{24}\ H_4\ Cl_8\ O_8 = \left\{ \begin{matrix} C_{12}\ H_2\ Cl_4\ O_4 \\ C_{12}\ H_2\ Cl_4\ O_4. \end{matrix} \right.$

kalk, selbst beim Zusammenreiben beider Substanzen, keine Färbung; ein Tropfen Wasser genügt aber, um eine schön grüne Färbung hervorzurufen.

Wasserfreie Schwefelsäure löst beim Erwärmen die Verbindung unter röthlicher Färbung, scheidet sie jedoch beim Erkalten fast unverändert wieder ab.

Ammoniak löst die Substanz sehr schwierig unter Braunfärbung. Alkoholische Kalilösung nimmt sie leicht auf; die Lösung ist anfänglich nur wenig gefärbt, nimmt aber nach kurzer Zeit eine tief braune Farbe an und scheidet eine braune amorphe Substanz und ein krystallisirtes Kaliumsalz ab, das sehr viel Aehnlichkeit mit dem Kaliumbichlorchinoylat hat.

Ich glaubte, in dem Biquadrichloräthylhydrochinon ein zweites Atom H durch C_4H_5 zu substituiren, indem ich die Verbindung in völlig absolutem Alkohol löste und die erwärmte Lösung mit trocknem Salzsäuregas sättigte. Nach einigen Stunden wurde der Alkohol entfernt und die sich abscheidenden Krystalle aus Benzin umkrystallisirt, wodurch sie nahezu farblos erhalten wurden.

0,2385 Gr. der bei 130° getrockneten Substanz gaben 0,2755 Gr. Kohlensäure und 0,030 Gr. Wasser, d. i. 31,5 pC. C und 1,4 pC. H oder fast dieselben Zahlen, welche für die ursprüngliche Substanz gefunden wurden.

2. *Biquadrichloracetylhydrochinon.* Um diese Substanz darzustellen, übergiesse man Quadrichlorchinon mit gewöhnlichem Eisessig, erwärme das Gemisch und leite anhaltend einen Strom schwefliger Säure hindurch. Es entfärbt sich auch hier die Lösung nicht vollständig. Die Lösung wird abgedampft und der Rückstand der

Sublimation unterworfen, wodurch die Substanz rein erhalten wird.

0,202 Gr. gaben 0,2300 Gr. Kohlensäure und 0,023 Gr. Wasser.

0, 281 Gr. gaben 0,596 Gr. Chlorsilber.

Aus diesen Zahlen deducire ich die Formel

$$C_{28}\,H_6\,Cl_8\,O_{10} = C_{24}\,H_3\,(C_4\,H_3\,O_2)\,Cl_8\,O_8$$

		Berechnung	Versuch
C_{28}	168	31,22	31,0
H_6	6	1,11	1,2
Cl_8	284	52,79	52,4
O_{10}	80	14,88	—
	538	100,00	

Ich habe diese Verbindung Biquadrichloracetylhydrochinon genannt; ihre Entstehung erfolgt nach folgender Gleichung:

$$2C_{12}\,Cl_4\,O_4 + C_4\,H_4\,O_4 + 2HO + 2S_2\,O_4 = C_{24}\,H_3\,(C_4\,H_3\,O_2)\,Cl_8\,O_8 + 2S_2\,O_6.$$

Das Biquadrichloracetylhydrochinon löst sich leicht in Aether und Alkohol, in kochendem Benzin und concentrirter Essigsäure, kaum in kochendem Wasser, schwefligsaurem Ammonium oder Kalium. Die alkoholische Lösung reagirt neutral und gibt mit Bleizuckerlösung einen blassgelben Niederschlag, mit Eisenchlorid beim Kochen eine gelbbraune amorphe Fällung und dann beim Erkalten dünne Blättchen.

Die Acetylverbindung zeigt mit Kalkhydrat dieselbe grüne Färbung wie die entsprechende Aethylverbindung.

Das Biquadrichloracetylhydrochinon bildet farblose Blättchen, die bei 230° schmelzen und dabei sich dunkel färben, indess unter dieser Temperatur in farblosen Blättchen sublimiren.

Alkoholische Kalilösung nimmt das Biquadrichloracetylhydrochinon leicht auf und färbt sich nach einiger Zeit braun.

Es wurde der Versuch ausgeführt, an das Quadrichlorchinon mehr Atome Acetyl überzuführen, als in vorstehender Verbindung enthalten sind, indem als Lösungsmittel Essigsäureanhydrid und die schweflige Säure in vollkommen trocknem Zustande angewendet wurde; allein das Quadrichlorchinon löste sich nur in Essigsäureanhydrid ohne eine Veränderung zu erleiden.

3. *Thiochronsäure.* Concentrirte wässerige Lösung von schwefligsaurem Kalium- und Wasserstoff [1]) löst in der Wärme beträchtliche Quantitäten Quadrichlorchinon auf. Versucht man die heisse Lösung zu filtriren, so verstopfen sich bald die Poren des Filters durch das sich ausscheidende *thiochronsaure Kalium.* Eine Filtration ist aber nicht zu umgehen, da das rohe Quadrichlorchinon eine Substanz enthält, die in der kochenden Flüssigkeit flüssig ist, beim Erkalten aber zu einer harten Masse erstarrt.

Das Filtrat scheidet nach wenigen Augenblicken erst weisse, dann gelbe Krystalle in grosser Menge ab. Sobald eine Zunahme derselben nicht mehr stattfindet, bringt man den Krystallbrei auf ein Filter, wäscht ihn etwas mit kaltem Wasser aus und kocht endlich die Masse zwei bis dreimal mit verdünntem Alkohol aus. Dabei bleibt ein gelber Rückstand, der zunächst aus Wasser umzukrystallisiren, dann von neuem mit verdünntem Alkohol auszukochen ist. Diese Operationen hat man so oft zu wiederholen, bis der Alkohol mit Eisenchlorid keine blaue Färbung mehr giebt.

1) Auch saures schwefligsaures Kali genannt.

Die wässerigen Mutterlaugen können im Wasserbade concentrirt werden, wodurch man noch eine kleine Quantität thiochronsaures Kalium gewinnen kann. Es scheint mir jedoch vortheilhafter zu sein, die concentrirten Flüssigkeiten zur Darstellung von dem weiter unten beschriebenen euthiochronsauren Kalium zu gebrauchen.

Sind die gelben Krystalle in der angegebenen Weise gereinigt, so hat man nur noch nöthig, sie aus kochendem Wasser umzukrystallisiren, um sie in schönen Formen zu erhalten.

Sie enthalten Krystallwasser, das über Schwefelsäure äusserst langsam, leicht aber beim Erhitzen bei 120° entweicht. Bei 170° färben sich die Krystalle dunkler, ohne dass ein Verlust zu bemerken ist.

Zur Bestimmung des Krystallwassers wurde die Substanz einer Temperatur von 120° ausgesetzt; die übrigen Bestimmungen beziehen sich auf wasserfreies Salz.

I. 0,2115 Gr. gaben 0,0155 Gr. Wasser.
II. 0,3720 „ „ 0,0250 „ „
III. 1,7705 „ „ 0,1245 „ „
IV. 0,2700 „ „ 0,0195 „ „
V. 0,1960 „ „ 0,119 Gr. Kaliumsulfat.
0,2800 „ „ 0,1095 Gr. Kohlensäure und 0,0255 Gr. Wasser.
0,223 „ gaben nach dem Schmelzen mit Soda-Salpeter 0,3805 Gr. Baryumsulfat.
VI. 0,2675 Gr. gaben 0,1615 Gr. Kaliumsulfat.
0,4950 „ „ 0,1855 Gr. Kohlensäure und 0,0305 Gr. Wasser.

Da dieses Salz kein Chlor enthält, so ist $C_{10}H_4K_4S_8O_{28}$ als die richtige Formel für das getrocknete thiochronsaure Kalium anzusehen.

	Berechnung nach $C_{10}H_4K_4S_8O_{28}$		Gefunden in V	VI
C_{10}	60	10,47	10,6	10,2
H_4	4	0,70	1,0	0,7
K_4	156,8	27,37	27,2	27,5
S_8	128	22,35	23,4	—
O_{28}	224	40,11	—	—
	572,8	100,00		

Das lufttrockene Salz besteht aus

$$C_{10}H_4K_4S_8O_{28} + 5\,HO$$

Berechnung		I	II	III	IV
5HO	7,28 pC.	7,3	6,9	7,0	7,2

Das Kaliumsalz bildet schwefelgelbe Prismen und ist nach seiner Farbe mit dem Namen „*thiochronsaures*" Kalium belegt worden. Die Form der glasglänzenden Krystalle ist $\infty\breve{P}\,\infty\,.\,\infty\bar{P}\,\infty\,.\,\breve{P}\,\infty$ und gehört dem rhombischen Systeme an.

Es ist in kochendem Wasser leicht löslich und krystallisirt aus der erkaltenden Lösung zum grössten Theile heraus.

Beim Erhitzen in hoher Temperatur bläht es sich unter Verkohlung heftig auf.

Concentrirte Schwefelsäure scheidet aus dem Salze keine schweflige Säure ab; beim Erhitzen wird es verkohlt.

Die wässerige mit Salzsäure versetzte Lösung des Kaliumsalzes giebt mit Chlorbaryum keinen Niederschlag, die mit Essigsäure angesäuerte Lösung mit Bleizucker ebenfalls keinen Niederschlag. In neutralen Lösungen entstehen Fällungen des Baryum- resp. Bleisalzes. Chlorcalcium, schwefelsaures Magnesium, schwefelsaures Kupfer (Oxydsalz), Quecksilberchlorid und Sil-

bersalpeter erzeugen keine Fällungen. Kocht man die mit Silbersalpeter versetzte Lösung des Kaliumsalzes, so scheidet sich allmälig Silber ab.

Die Lösung des thiochronsauren Kaliums wird durch Eisenchlorid intensiv braunroth, durch wenig Kali- oder Natronlauge in der Kälte braunroth gefärbt. Ammoniak bewirkt selbst beim Kochen der Lösung keine Veränderung der Farbe.

In der Wärme zersetzt Kalilauge das Salz und zwar in schweflig- und euthiochronsaures Kalium.

Baryumsalz. Die wässerige Lösung des Kaliumsalzes giebt mit Chlorbaryum einen blassgelben Niederschlag, der sich indess zum grössten Theil wieder löst. Um ihn bleibend zu machen, muss man einige Tropfen Ammoniak hinzusetzen.

Wird die Fällung in der Wärme vorgenommen, so ist der Niederschlag krystallinisch, sonst amorph.

Das thiochronsaure Baryum bildet ein blassgelbes, beim Reiben im Achatmörser stark electrisch werdendes Pulver. Es beginnt bei 150° sich zu zersetzen.

Das Baryumsalz löst sich vollständig in mässig erwärmter Salzsäure. Hat man nicht die zur Lösung erforderliche Menge Säure angewendet, so schmilzt es zu einer gelben Flüssigkeit, die beim Erkalten erstarrt.

Das bei 100° getrocknete Salz gab bei den Analysen folgende Zahlen:

I. 0,2280 Gr. gaben 0,1710 Grm. Baryumsulfat.
0,3675 „ „ 0,1090 Gr. Kohlensäure und 0,0265 Gr. Wasser.

II. 0,5205 „ „ 0,1415 Gr. Kohlensäure und 0,0340 Gr. Wasser.
0,4025 „ „ 0,2985 Gr. Baryumsulfat.

Formel: $C_{10}H_4Ba_4S_8O_{28} + BaHO_2$.

	Berechnung		Gefunden in I.	Gefunden in II.
C_{10}	60	7,73	8,0	7,4
H_5	5	0,64	0,8	0,7
Ba_5	343	44,20	44,1	43,6
S_8	128	16,48	—	—
O_{30}	240	30,95	—	—
	776	100,00		

Bleisalz. Beim Vermischen der Lösung des Kaliumsalzes mit essigsaurem Blei entsteht ein gelber, in Essig- und Salzsäure leicht löslicher Niederschlag.

Derselbe wurde in Wasser vertheilt und durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Die dadurch gewonnene farblose Lösung enthielt nicht unerhebliche Quantitäten Schwefelsäure. Beim Eindampfen in gelinder Wärme färbte sie sich allmälig gelb, endlich schwarz und gab dann nicht mehr die Reactionen der Thiochronsäure.

Die Thiochronsäure ist eine vierbasische Säure und hat die Formel $C_{10} H_8 S_8 O_{28}$. Ihre Entstehung ist besonders an die Gegenwart von Kalium geknüpft und wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$C_{12} Cl_4 O_4 + 4 S_2 HKO_6 + 4HO =$$
$$= C_{10} H_4 K_4 S_8 O_{28} + 4ClH + C_2 O_4$$

4. ***Bisulfobichlorsalicylsäure.*** Diese Säure bildet sich fast ausschliesslich, wenn man Quadrichlorchinon mit zweifach schwefligsaurem Ammoniak behandelt. Die Flüssigkeit enthält dann Salzsäure, deren Chlor dem Quadrichlorchinon entnommen ist.

Es wurden 0,321 Grm. Quadrichlorchinon mit chlorfreiem saurem schwefligsaurem Ammoniak so lange gekocht, bis vollständige Lösung der organischen Substanz eingetreten war, dann, um die schweflige Säure zu entfernen, verdünnte Salpetersäure hinzugebracht

und gelinde erwärmt. Die Flüssigkeit wurde hierauf mit Silberlösung versetzt, der abfiltrirte und ausgewaschene Niederschlag zur Entfernung reducirten Silbers mit Salpetersäure behandelt und das rückständige Chlorsilber gesammelt. Es wurden 0,515 Grm. AgCl erhalten und mithin hatte das Quadrichlorchinon 39,5 pC. Chlor abgegeben. Es ergab sich bald, dass dieser Versuch nicht genaue Resultate geben konnte, da die organische Substanz selbst in der Wärme mit verdünnter Salpetersäure behandelt Chlor abgiebt. Der Versuch zeigt indess, dass bei der Behandlung des Quadrichlorchinons mit Ammoniumbisulfit weniger als 3 Aeq. Chlor austreten.

Der Versuch wurde nun in der Weise abgeändert, dass die bereits erkaltete Lösung des Quadrichlorchinons mit Silbersalpeter behandelt wurde. Es schied sich Chlorsilber, Silber, schweflig- und schwefelsaures Silber ab. Aus dem Niederschlage wurde das Chlorsilber nach bekannten Methoden abgeschieden.

0,305 Gr. Quadrichlorchinon lieferten beim zweiten Versuche 0,3885 Gr. AgCl, entsprechend 31,5% Cl. Dies entspricht nahezu zwei Aequiv. Chlor = 28,87 pC.

Wurde zur Auflösung des Quadrichlorchinons concentrirte Lösung von saurem schwefligsaurem Ammoniak angewendet, so schieden sich beim Erkalten der Flüssigkeit farblose Krystalle in reichlicher Menge ab. Nach ein bis zwei Tagen war in der Regel die Krystallisation beendet. Die Krystalle wurden auf einem Filtrum gesammelt, mit kaltem Wasser ausgewaschen und zunächst aus wenig Wasser, dann aus Alkohol umkrystallisirt.

Das lufttrockne Salz enthält Krystallwasser, das im Exsiccator vollständig entweicht.

Die Analysen des lufttrocknen Salzes lieferten folgende Zahlen:

I. 0,236 Grm. gaben 0,157 Grm. Kohlensäure und 0,0820 Gr. Wasser.
0,202 Grm. gaben nach dem Glühen mit Soda und Salpeter 0,2405 Grm. Baryumsulfat.
0,207 Grm. gaben 0,1425 Grm. AgCl.
II. 0,4965 Grm. gaben bei 100° 0,045 Grm. HO.
III. 0,4890 » » » » 0,043 » »
IV. 0,2865 » » » » 0,0265 » »

In Uebereinstimmung mit den folgenden Stickstoffbestimmungen ist für das lufttrockene Salz die Formel $C_{12}\,H_2\,Cl_2\,(NH_4)_2\,S_4\,O_{14} + 4HO$ abzuleiten.

		Berechnung	Versuch
C_{12}	72	18,32	18,1
H_{14}	14	3,58	3,8
Cl_2	71	18,07	17,0
N_2	28	7,13	—
S_4	64	16,28	16,3
O_{18}	144	36,62	—
	393	100,00	

		II	III	IV
4 Aequ. Krystallwasser	9,16	9,0	8,8	9,2

Analysen des bei 100° getrockneten Salzes:

I. 0,2885 Grm. gaben 0,2135 Grm. Kohlensäure und 0,083 Gr. Wasser.
0,3005 Grm. gaben 0,0244 Gr. N [1])
II. 0,1615 Grm. gaben 0,1195 Gr. Kohlensäure und 0,0475 Gr. Wasser.

1) Der N wurde durch Kalihydrat in Form von NH_3 abgeschieden und dieses in titrirter Schwefelsäure aufgefangen.

0,2600 Grm. gaben 0,0206 Gr. N.

III. 0,1515 Grm. gaben 0,0123 Gr. N.

Formel: $C_{12} H_2 Cl_2 (NH_4)_2 S_4 O_{14}$.

		Berechnung	I	II	III
C_{12}	76	20,17	20,1	20,1	—
H_{10}	10	2,80	3,2	3,2	—
Cl_2	71	19,88	—	—	—
N_2	28	7,84	7,9	8,1	8,1
S_4	64	17,93	—	—	—
O_{14}	112	31,38	—	—	—
	357	100,00			

Dieses Salz ist die Ammoniumverbindung einer Sulfosalicylsäure, in der ein Theil des Wasserstoffs durch Chlor, Kohlensäure aber durch Schwefelsäure substituirt ist.

Das bisulfobichlorsalicylsaure Ammonium entsteht nach folgender Gleichung:

$$C_{12} Cl_4 O_4 + 2S_2 H(NH_4) O_6 + 2S_2 O_4 + 2HO =$$
$$= C_{12} H_2 Cl_2 (NH_4)_2 S_4 O_{14} + 2ClH + 2S_2 O_6$$

Es bildet zarte farblose glasglänzende Blättchen und Nadeln, die in kochendem Wasser leicht, in kaltem Wasser wenig löslich sind. In einer concentrirten wässerigen Ammoniumbisulfitlösung ist es sehr schwer löslich. In kochendem Alkohol ist das Salz leicht löslich und fällt beim Erkalten grösstentheils in Form von zarten Lamellen heraus.

Das Umkrystallisiren des Salzes muss aus möglichst wenig Flüssigkeit erfolgen, da sonst Zersetzung eintreten könnte.

Beim Erhitzen bläht es sich wurmförmig auf und hinterlässt eine schwer verbrennliche Kohle.

Das Salz löst sich anfänglich ohne Färbung in concentrirter Schwefelsäure; später tritt Bräunung ein,

ohne dass schweflige Säure entwickelt wird. Beim Erhitzen wird es von Schwefelsäure verkohlt und dann bildet sich schweflige Säure.

Eisenchlorid färbt die Lösung prachtvoll indigblau, Salzsäure hebt die Färbung auf. Aus Silberlösung wird durch das bisulfobichlorsalicylsaure Ammonium Silber abgeschieden. Mit essigsaurem Blei entsteht ein gelber Niederschlag, mit Chlorbaryum und Chlorcalcium in verdünnten Lösungen keine Fällungen.

Ammoniak und Kali färben das Salz braunroth.

Kaliumsalz. Dasselbe bildet sich stets neben thiochronsaurem Kalium, wenn Quadrichlorchinon mit zweifach schwefligsaurem Kalium behandelt wird. Zu seiner Darstellung ist eine verdünnte Lösung des lezteren Salzes am zweckmässigsten.

Die alkoholischen Flüssigkeiten, welche man bei der Reinigung des thiochronsauren Kalium's erhält, werden durch Destillation vom Alkohol befreit und die rückständigen Flüssigkeiten im Wasserbade verdunstet.

Zur weiteren Reinigung ist ein Umkrystallisiren aus heissem Wasser, dem einige Tropfen Kalilauge zugesetzt sind, nothwendig. Dadurch wird etwa noch beigemengtes thiochronsaures Kalium zersetzt und das bisulfobichlorsalicylsaure Kalium in glasglänzenden weissen Blättchen erhalten, deren Krystallform dem rhombischen Systeme angehört und die Flächen $\infty\breve{P}\infty$. $\infty P.P\infty$ zeigt.

Die Eigenschaften dieser Verbindung sind dieselben, welche beim bisulfobichlorsalicylsauren Ammonium angegeben sind.

Es enthält ebenfalls Krystallwasser, das bei 100° leicht entweicht; bis 170° ist dann kein Verlust mehr zu bemerken.

I. 0,437 Grm. gaben 0,036 Grm. Wasser.

II. 0,2715 Grm. gaben 0,0225 Grm. Wasser.
Analysen des bei 100° getrockneten Salzes:
0,2490 Grm. gaben 0,108 Grm. Kaliumsulfat.
0,2230 » » 0,146 » Kohlensäure.
0,2095 » » nach dem Schmelzen mit Soda und Salpeter 0,2425 Grm. Baryumsulfat.
Formel für das lufttrockene Salz:

$$C_{12}H_2Cl_2K_2S_4O_{14} + 4HO$$

	Berechnung	I	II
4HO	8,27 pC.	8,2	8,2

Das bei 100° getrocknete Salz besteht aus $C_{12}H_2Cl_2K_2S_4O_{14}$.

	Berechnung		Versuch
C_{12} =	72	18,02	17,8
H_2 =	2	0,50	—
Cl_2 =	71	17,80	—
K_2 =	78,4	19,62	19,5
S_4 =	64	16,02	16,0
O_{14} =	112	28,04	—
	399,4	100,00	

Bleisalz. Wenn man die wässerige Lösung des bisulfobichlorsalicylsauren Ammonium- oder Kaliumsalzes mit essigsaurem Blei zusammenbringt, so entsteht ein gelber amorpher Niederschlag, während die darüber stehende Flüssigkeit eine saure Reaction annimmt. In Folge des letzteren Umstandes verschwindet nach kurzer Dauer der grösste Theil der Fällung. Um dieses zu vermeiden, muss man die frei gewordene Säure mit Ammoniak möglichst abstumpfen.

Das getrocknete Bleisalz bildet nach dem Zerreiben ein blassgelbes Pulver. Beim Verbrennen bläht es sich wurmförmig auf. Es löst sich leicht in Essigsäure.

Die Analysen des bei 110° getrockneten Salzes lieferten folgende Zahlen:

I. 0,4360 Grm. gaben 0,1210 Grm. Kohlensäure und 0,0160 Grm. Wasser.
0,2255 » » 0,2065 Grm. Bleisulfat.
II. 0,2255 » » 0,2060 Grm. Bleisulfat.
III. 0,1580 » » 0,1440 Grm. Bleisulfat.

Diese Zahlen führen zur Formel eines basischen Salzes $C_{12} H_4 Cl_2 Pb_6 S_4 O_{20} =$

$$C_{12} H_2 Cl_2 Pb_2 S_4 O_{14} + 4PbO + 2HO.$$

	Berechnung		Versuch I	Versuch II	Versuch III
C_{12} =	72	7,25	7,5	—	—
H_4 =	4	0,40	0,4	—	—
Cl_2 =	71	7,15	—	—	—
Pb_6 =	622,2	62,64	62,6	62,4	62,3
S_4 =	64	6,44	—	—	—
O_{20} =	160	16,12	—	—	—
	993,2	100,00			

Baryumsalz. Es bildet sich beim Vermischen einer concentrirten Lösung des Ammoniumsalzes mit Chlorbaryum. Farblose Prismen, die in kochendem Wasser ziemlich leicht löslich, fast unlöslich in Alkohol sind.

Freie Säure. Zur Darstellung derselben wurde das in Wasser vertheilte Bleisalz durch Schwefelwasserstoff zerlegt.

Die erhaltene Lösung war farblos und gab nach Entfernung des gelösten Schwefelwasserstoffs mit Eisenchlorid die charakteristische blaue Färbung. Die Lösung färbte sich beim Eindampfen in gelinder Temperatur braun. Gleichzeitig bildete sich Schwefelsäure, die rückwärts auf die noch unzersetzte Bisulfobichlorsalicylsäure verkohlend wirken mochte. Von weiterer Verfolgung dieses Gegenstandes musste ich absehen, da mir leider das ganze Material verloren ging.

5. *Euthiochronsäure.* Thiochronsaures Kalium wird in kalter wässeriger Lösung von Kalilauge tief braunroth gefärbt. Dasselbe findet auch statt, wenn man zu der auf 60—70° erwärmten Lösung wenig Kalilauge bringt. Fährt man im letztern Falle fort, tropfenweise Kalilauge hinzuzufügen, so nimmt die Flüssigkeit nach und nach eine blutrothe, orangenfarbene, endlich dunkelgelbe Färbung an und gesteht dann, wenn nicht allzugrosse Verdünnung statt hat, zu einer dichten Masse gelber Krystalle. Bringt man viel Kalilauge hinzu, so ist die Abscheidung der neuen Verbindung so vollständig, dass in der alkalischen Mutterlauge nur Spuren davon aufzufinden sind. Die Mutterlauge enthält dagegen das Salz des zweiten Zersetzungsproduktes, nämlich schwefligsaures Kalium. Die Zersetzung erfolgt also, wenn man das gleichzeitig in den Kreis der Reaction tretende Wasser unberücksichtigt lässt, in der Art:

Thiochronsaures Kalium + Kalihydrat
= Euthiochronsaures Kalium + schwefligsaures Kalium.

Das abgeschiedene euthiochronsaure Kalium wurde auf einem Filtrum so lange mit kaltem Wasser ausgewaschen, bis die ablaufende Flüssigkeit nur noch schwach basisch reagirte, dann zwischen Fliesspapier von der noch eingeschlossenen Mutterlauge abgepresst, im Exsiccator getrocknet und so der Analyse unterworfen.

I. 0,272 Grm. gaben bei 130° 0,008 Grm. Wasser.
II. 0,353 Grm. gaben bei 130° 0,010 Grm. Wasser.

Analysen des bei 130° getrockneten Salzes:

III. 0,371 Grm. gaben 0,220 Grm. Kohlensäure und 0,019 Grm. Wasser.
0,223 Grm. gaben 0,163 Grm. Kaliumsulfat.

0,218 Grm. gaben nach dem Glühen mit Soda und Salpeter 0,255 Grm. Baryumsulfat.

IV. 0,304 Grm. gaben 0,1795 Grm. Kohlensäure und 0,020 Grm. Wasser.

0,210 Grm. gaben 0,154 Grm. Kaliumsulfat.

V. 0,126 Grm. gaben 0,091 Grm. Kaliumsulfat.

Mit Berücksichtigung der Zersetzungsgleichung lässt sich für das bei 130° getrocknete euthiochronsaure Kalium nur die Formel $C_{10}HK_3S_4O_{16}$ ableiten.

	Berechnung		Gefunden in		
			III.	IV.	V.
C_{10} =	60	16,19	16,1	16,1	—
H_1 =	1	0,27	0,5	0,7	—
K_3 =	117,6	31,73	32,7	33,0	32,4
S_4 =	64	17,27	16,0	—	—
O_{16} =	128	54,54	—	—	—
	370,6	100,00			

Für das im Exsiccator getrocknete Salz ergiebt sich die Formel $C_{10}HK_3S_4O_{16} + HO$

	Berechnung	Versuch I	II
HO	2,37 pC.	2,9	2,8

Das neutrale euthiochronsaure Kalium bildet vierseitige mikroskopische Prismen von citrongelber Farbe. Es löst sich leicht in kaltem und besonders in heissem Wasser und wird daraus durch Kalilauge oder Alkohol in unveränderter Zusammensetzung abgeschieden. Es ist unlöslich in Alkohol.

Concentrirte Schwefelsäure scheidet aus dem gelben Salze Kaliumsulfat ab, ohne die organische Substanz zu verkohlen oder schweflige Säure zu entwickeln. Heisse concentrirte Salpetersäure zerstört die organische Säure unter Entwickelung rother Dämpfe und Bildung von Schwefelsäure.

Die Lösung des neutralen euthiochronsauren Kalium's wirkt nicht auf Lackmustinctur. Sie giebt mit Chlorbaryum, Chlorcalcium, Silbersalpeter und essigsaurem Blei ochergelbe Niederschläge, mit Eisenchlorid eine tief braunrothe Färbung.

Eigenthümlich verhält sich die Lösung des neutralen euthiochronsauren Kalium's zu Salzsäure, in sofern nur wenige Tropfen Säure genügen, um eine solche Lösung zum Erstarren zu bringen. Salpetersäure und Essigsäure wirken ähnlich wie Salzsäure. Setzt man zur kochenden Lösung des neutralen Salzes Essigsäure und Bleizuckerlösung, so entsteht beim Erkalten der Lösung ein zinnoberrother Niederschlag, der nichts anderes als ein saures Kaliumsalz ist.

Der durch Salzsäure in der Lösung des citrongelben Salzes bewirkte Niederschlag wurde einer Untersuchung unterworfen. Nachdem derselbe mit kaltem Wasser vollständig ausgewaschen war, wurde er im Exsiccator getrocknet und dann analysirt.

Die Substanz von verschiedener Bereitung gab bei den Analysen folgende Zahlen:

I. 0,1860 Grm. gaben 0,1120 Grm C_2O_4 und 0,0135 Grm. HO.
0,1280 „ „ 0,0815 Grm. $S_2K_2O_8$.

II. 0,3320 „ „ 0,202 Grm. C_2O_4 und 0,0305 Grm. HO.
0,238 „ „ 0,149 Grm. $S_2K_2O_8$.

III. 0,2205 „ „ 0,1395 „ „

Diese Zahlen führen zur Formel

$$C_{30}H_7K_8S_{12}O_{51} = 2C_{10}HK_3S_4O_{16} + C_{10}H_2K_2S_4O_{16} + 3HO$$

		Berechnung	Gefunden in I.	II.	III.
C_{30}	= 180	16,35	16,4	16,5	—
H_7	= 7	0,63	0,8	1,0	—
K_8	= 313,6	28,48	28,4	28,1	28,3
S_{12}	= 192	17,79	—	—	—
O_{51}	= 408	36,75	—	—	—
	1100,6	100,00			

Das Krystallwasser entweicht über 100° und betrug zwischen 2 und 3 Procent. 3 Aeq. HO erfordern 2,4 %.

Als das neutrale Kaliumsalz mit concentrirter Salzsäure abgedampft wurde, so schieden sich schöne zinnoberrothe 3—4‴ lange Nadeln ab, die neben einer Spur Eisen 27,6 % K enthielten, also fast dieselbe Menge K, welche für das auf anderem Wege erhaltene saure Salz gefunden wurde.

Das saure Salz bildet kleine vierseitige Prismen von der Farbe des Schwefelantimons. Es löst sich leicht in kochendem Wasser und krystallisirt daraus in schönen Prismen. Durch Kalilauge wird es in das citrongelbe Salz übergeführt.

Beide Kaliumsalze besitzen die Eigenschaft, beim Erhitzen mit Funkensprühen zu verbrennen.

Silbersalz. Beim Vermischen der Lösungen der Kaliumsalze mit salpetersaurem Silber entsteht ein amorpher, ochergelber Niederschlag, der in Salpetersäure leicht löslich ist.

0,2435 Gr. des bei 110° getrockneten Salzes gaben 0,183 Gr. AgCl.

Formel: $C_{10} H Ag_3 S_4 O_{16}$

	Berechnet	Gefunden
Ag	56,15 pC.	56,5 pC.

Baryumsalz. Wenn eine kalte wässerige Lösung des euthiochronsauren Kaliums mit Chlorbaryumlösung vermischt wird, so entsteht ein ochergelber Niederschlag von euthiochronsaurem Baryum. Der Niederschlag ist krystallinisch, sobald eine kochende Lösung des Kaliumsalzes mit Chlorbaryum gefällt wird.

Der letztere Niederschlag wurde so lange mit heissem Wasser ausgewaschen, bis die ablaufende Flüssigkeit nicht mehr auf Salzsäure reagirte.

Das krystallinische Baryumsalz bildet lufttrocken eine bräunlichgelbe Masse, die unlöslich in Wasser, leicht löslich in Salzsäure ist.

Das im Exsiccator von hygroskopischem Wasser befreite Salz gab bei 100—105° einen Theil des Krystallwassers ab. Es lieferten nämlich 0,4335 Grm. Salz 0,0075 Grm. Wasser = 1,7 pC. Wie sich aus dem Folgenden ergiebt, hat das im Exsiccator getrocknete Salz die Formel $C_{10}HBa_3S_4O_{16} + 3HO$ und geht also bei 100° unter Verlust von 1 At. HO = 1,85 pC. in $C_{10}HBa_3S_4O_{10} + 2HO$ über. Ein Versuch, den Rest des Krystallwassers bei etwa 150° zu entfernen, missglückte, da sich das Salz bei jener Temperatur zersetzt.

Die Analysen des bei 100° getrockneten Salzes lieferten folgende Zahlen:

I. 0,4215 Grm. gaben 0,178 Grm. Kohlensäure und 0,0515 Grm. Wasser.
0,3285 „ „ 0,241 Grm. Baryumsulfat.

II. 0,2700 „ „ 0,1995 „ „

Diese Zahlen führen zur Formel $C_{10}HBa_3S_4O_{16} + 2HO$

			Theorie	Gefunden in I.	Gefunden in II.
C_{10}	=	60	12,56	11,5	—
H_3	=	3	0,63	1,3	—
Ba_3	=	205,8	43,19	43,2	43,4
S_4	=	64	13,42	—	—
O_{18}	=	144	30,20	—	—
		476,8	100,00		

Freie Säure. Sie wurde durch Zersetzung des Silbersalzes mit Salzsäure erhalten.

Die Euthiochronsäure bildet gelbe Prismen und Blättchen und ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich. Die concentrirten Lösungen besitzen eine dunkelbraungelbe Färbung.

Die Bildung der Euthiochronsäure erfolgt nach der Gleichung:

$$C_{10}H_8S_8O_{28} = C_{10}H_4S_4O_{16} + 2S_2H_2O_6$$

Thiochronsäure Euthiochronsäure

Bei dieser Zersetzung der Thiochronsäure bildet sich nicht die leiseste Spur Schwefelsäure. Gleichwohl muss es merkwürdig erscheinen, dass die Abscheidung der schwefligen Säure aus der Thiochronsäure so leicht durch Kali- (und Natron-) Lauge zu erreichen ist, während Ammoniak und selbst concentrirte Schwefelsäure diese Zersetzung nicht hervorrufen. Ebenso konnte ich eine Bildung von Euthiochronsäure nicht bemerken, als ich Brom auf thiochronsaures Kalium wirken liess.